

55

A13
B12

TK 39.339

KFKI-71-53

Erő Jánosné
Hegyháti Magdolna
Kósa Somogyi István
Pintér Katalin
Ritvai Miklósné

SZERVES FÉLVEZETŐK

Hungarian Academy of Sciences

CENTRAL
RESEARCH
INSTITUTE FOR
PHYSICS



BUDAPEST

SZERVES FÉLVEZETŐK

Összeállította

*Erő Jánosné, Hegyháti Magdolna, Kósa Somoogyi István
Pintér Katalin és Ritvay Miklós*

Központi Fizikai Kutató Intézet
Kémiai Főosztály

KIVONAT

A cikk ismerteti a szerves félvezetők elméletének néhány kérdését, tisztításuk módszereit, s a felhasználásuk szempontjából fontos tulajdonságait; az elektromos, fotoelektromos sajátságokat, laserek aktiv anyagaként, memóriaelemekként, hőmérséklet és nyomásérzékelőkként, valamint az elektrofotográfiában történő felhasználásukat biztosító folyamatok alapjait.

SZERVES FÉLVEZETŐK

РЕЗЮМЕ

В обзоре излагаются некоторые проблемы органических полупроводников, методы их очистки и важные для их применения электрические и фотоэлектрические свойства, а также основы процессов, обеспечивающих их использование как активных материалов для лазеров, электрофотографии, запоминающих элементов, регуляторов температуры и давления.

SUMMARY

A review is given of some basic problems of the theory of organic semiconductors, the methods used for their purification and their most important properties from the point of view of their application. The electric and photoelectric which are exploited in their use as laser material, memory elements, temperature and pressure sensors, and in electrophotography are discussed in detail.

BEVEZETÉS

A szerves szilárd állapotú anyagok fizikája és kémiája iránti érdeklődés erősödését jól tükrözi az e kérdéskörökkel foglalkozó publikációk számának rohamos emelkedése. A szerves szilárd állapot kutatása egy olyan igen fontos határterület, amelyben nemcsak kémikusok és fizikusok, de elektromérnökök, biológusok és kutató orvosok is érdekelve vannak. A kezdeti ösztönzéseket az ilyen irányú kutatásokhoz kétségtelenül a szervesetlen szilárd anyagokkal elért nagy sikerek adták, ezek közül is leginkább a szervesetlen félvezetők nagyarányú térhódítása. Napjainkban a szerves szilárd állapot kutatása terén elért elméleti és gyakorlati eredmények hatása egyelőre még nem látható teljes bizonyossággal, azonban nem szükségszerű az, hogy a szerves anyagok fejlődése a szervesetlenekével azonos módon történjék. Az mindenestre világos, hogy a szerves szilárd állapotú anyagok tulajdonságainak alaposabb megértése nemcsak a szerves anyagok elektromos tulajdonságaira vet fényt, hanem az energiaátadás, optikai jelenségek, egyes igen fontos biológiai folyamatok, pl. bioszintézis, stb. kinetikájának megértését is elősegíti. Nagyon lényeges tehát az, hogy a szerves félvezetők tanulmányozása az anyagszerkezeti kutatások alapkérdéseinek megválaszolását segíti elő, s ezáltal, főleg a biológiai folyamatok mechanizmusának felderítésével, hasznosan járulhat hozzá az emberiség nagy problémáinak megoldásához.

A szerves félvezetők kutatása a szervesetlenekhez viszonyítva egészen új, a ráfordított befektetések is sokkal szerényebbek. Ennek ellenére a szerves szilárd anyagokkal végzett elméleti és gyakorlati kutatások fontosságát már több helyen megértették, s így a ráfordítások is állandóan növekednek. A kutatási terület jellegéből adódóan a sikerhez az anyagi ráfordításokon kívül az érintett szakterületek - fizikusok, kémikusok, elektromérnökök, biológusok, orvosok - szoros együttműködése is szükséges.

Az elmúlt tíz évben jelentős eredményeket értek el a szerves szilárd anyagok elektromos vezetési mechanizmusának vizsgálatában, e kutatásokat azonban ennek ellenére mégiscsak a megfelelő elméletek hiánya és a nagyon is limitált mennyiségű adat korlátozza. További kísérleti munka szükséges a Seebeck-effektus és Hall-konstans meghatározására, ezen felül ESR, NMR és optikai mérések szükségesek. A kísérleti körülményeket úgy kell továbbfejleszteni, hogy azok reprodukálható és a különböző laboratóriumok között összemérhető eredményeket biztosítsanak. Ennek elérésére a tisztítási és az egykristálynövesztési módszereket tovább kell tökéletesíteni.

A további fejlődés szempontjából rendkívül fontosnak látszik teljesen új szerkezetű és összetételű vegyületek előállítására, s ezek elektromos paramétereinek és szerkezetének pontos meghatározása és elméleti értelmezése.

A szerves félvezetőkkel kapcsolatos munkák áttekintésekor talán a legszembetűnőbb a félvezető tulajdonságokkal rendelkező szerves vegyületek igen nagy száma. A szerves félvezetők családjába poli- és heterociklikus aromás vegyületek, ftalocianinhoz hasonló szerkezetek, TCNQ vegyületek, állandóan növekvő számu pirolizált polimerek, szenek és grafitok tartoznak. A szerves kémia jelenlegi fejlettsége és rohamos fejlődése biztosíték arra, hogy a rendelők kívánságának megfelelően "kiszabott", előírt tulajdonságokkal rendelkező eleddig nem is ismert szerkezetű és tulajdonságú félvezetőket és molekuláris "berendezéseket" lehessen létrehozni.

A mesterségesen előállított szerves félvezetőknél sokkal nagyobb számu és nagyobb változatosságot mutató biológiai félvezetők jelenleg még igazán fel sem fogható fontosságára eddig főleg csak spekulatív elképzeléseket állítottak fel, főleg Szent-Györgyi Albert megjegyzései és ösztönzése nyomán. A biokémikus számára legfontosabb félvezetők az ún. töltésátadással létrejött CT komplexek; a ftalocianinok, porfirinek, proteinek, poliamidok, poliuretánok, nukleinsavak, nukleo-proteinek tartoznak ebbe a szerves félvezetőcsaládba.

A poliaromás vegyületek relatív rákkeltő aktivitása kísérletileg kimutatott tény. A hatásmechanizmus magyarázatára feltették, hogy a szövet protein molekulái elektront adnak át a szénhidrogénmolekulának, ami CT komplexet eredményez. A rákkeltő vegyület kötődése a proteinhez elengedhetetlen feltétel a rák előidézéséhez. Az e területen végzett kísérletek jelentősége rendkívül nagy. A DNA-ról történő elektronátadást rákkeltő molekulákra szintén feltételezték. A CT komplexek nemcsak ilyen vegyszeres módon, hanem sugárzás hatására is létrejöhetnek.

A szerves félvezetők fejlődésének irányait még elég nehéz felvázolni. Az e területen növekvő aktivitással dolgozó kutatók feltehetően azt remélik, hogy a szerves félvezetők valahogyan mégiscsak betörnek a szervetlen félvezetők birodalmába. Sokkal valószínűbb azonban az, hogy ezek az anyagok egészen új alkalmazási területeket fognak teremteni.

A szerves félvezetők árát pillanatnyilag elég nehéz megbecsülni. A szerves anyagok előállítására vonatkozó adatok alapján valószínűnek látszik, hogy az ár elsősorban a vegyület szerkezetének bonyolultságától és kívánt tisztítási fokától függ, nem pedig az alapanyagok árától. Mindent összevetve azonban a szerves félvezetők sokkal olcsóbbak lesznek, mint a manapság

széles körben használt szervetlen félvezetők.

A fenti megfontolásokon kívül a szerves félvezetők a legkülönbé-
lébb formában lesznek előállíthatók, s ez a körülmény az egyes berendezé-
sek előállítását megkönnyítheti, sőt a préselt formák, filmek, műszalak új
berendezések konstruálására adhatnak lehetőséget.

A szerves félvezetők hővezetőképessége várhatóan kisebb, a szervet-
leneknél. Ez a körülmény a termoelektromos jelenségeken alapuló alkalmazá-
sukat nagymértékben elősegíti. Gyakran kifogásolták azt, hogy a szerves
félvezetők alacsony termikus stabilitása korlátot szab alkalmazásuknak. Ez
a felfogás azonban hibás, mivel nem veszi figyelembe azt, hogy egyes szer-
ves anyagok, mint pl. a ftalocianin, a fluorozott vegyületek, az aromás
poliamidok, poliészterek és legújabban pedig a poliimidek kiváló termosta-
bilitással rendelkeznek. A rohamos fejlődés alapján várható, hogy a szin-
tetizálási módszerek tökéletesedésével még magasabb hőmérsékletnek is el-
lenálló szerves vegyületeket lehet előállítani. Pillanatnyilag a helyzet
az, hogy egyes szerves vegyületek termostabilitása már felülmúlja a jelen-
leg általánosan használt szervetlen és fémes félvezetők termostabilitását.

Az alkalmazás szempontjából ugyancsak fontos a félvezetők környezet-
tel szemben tanúsított ellenállása is. A kísérleti adatok azt bizonyítják,
hogy sok szerves anyag, de legfőképpen a nagymolekulájú anyagok kémiai el-
lenállása sokkal jobb, mint a szervetlen és fémes félvezetőké.

Ausztráliai kutatók gondoltak először az ioncserélő szerves félve-
zetőknek tengervíz sótalanítására történő felhasználására. A félvezető poli-
mereken abszorbeálódott ionok eltávolítását, valamint az ioncserélő gyanta
regenerálását elektromos úton végezték. Az ilyen ioncserélő gyantával szem-
ben támasztott követelmények közül legfontosabb a nagy cserélési kapacitás,
a kémiai stabilitás és a tengervíz elektromos vezetőképességével nagyjából
azonos vezetőképesség. Az eljárás megvalósításához modifikált, Xantene ti-
pusú polimert állítottak elő és használtak.

Az ioncserélőként történő alkalmazás másik lehetősége cirkuláló ké-
miai rendszerek tisztítása és átalakítása. Az ilyen redox gyanták megfelelő
potenciálnál mind oxidálni, mind redukálni képesek a rajtuk átfolyó anyagot.
Ezek a vezető gyanták folyamatos üzemben dolgozhatnak és csak igen kis mér-
tékben szennyezik az átalakult anyagot.

Az előzetes kísérletek szerint a luminofoszforok tulajdonságai je-
lentősen javíthatók. Ezek a kutatások hatással lehetnek a televízió és más
távközlési eszközök gyártására. A szerves félvezetők az elektromos optikai
zárak szempontjából is rendkívül fontosak, s ez a terület kifejlesztése

után egészen új alkalmazásokhoz nyithatja meg az utat.

A fentiekben talán sikerült érzékeltetni, hogy a szerves félvezetők lehetséges alkalmazási területe a legbátrabb képzelőerővel kigondolhatóanál is szélesebb. Ezeket az anyagokat - amint már említettük - termoelektromos konverterekként, szilárd áramforásokként, memóriaelemekként, tenger-víz sótalánítására, ioncserére, laserek anyagaként, elektrolumineszcenciás célokra, permanens elektromossággal rendelkező anyagokként /elektrettek/, biofizikai, biokémiai és ipari kémiai folyamatoknál katalizátorként, stb. használhatjuk, s a kutatások eredményeként újabb és újabb alkalmazási lehetőségek jönnek létre.

A szerves félvezetők vizsgálatával foglalkozó munkák jellegüknek megfelelően a legkülönbözőbb szakfolyóiratokban jelennek meg, s ez a körülmény megnehezíti azt, hogy az összes fontos eredményt egységesen lehessen tárgyalni. Jelen összefoglalásban elsősorban a szerzők érdeklődési körének megfelelően a szerves félvezetők szétágazó szakterületéről a fiziko-kémiai aspektusokat, elméleti molekulaszervezeti megfontolásokat, a felhasználás lehetséges területeit és az előállítás-tisztítás fontosabb kérdéseit fogjuk érinteni a szakirodalomban közöltek alapján. A megjelentek közül [1 - 8] monográfiákat használtuk fel.

A SZERVES FÉLVEZETŐK ELMÉLETÉNEK NÉHÁNY PROBLÉMÁJA

Elméleti rész (1967-ig)

A szerves félvezetők elméletének kidolgozása főleg a hatvanas években indult meg. Az elméleti törekvések főiránya: az anorganikus félvezetők-re alkalmazott modelleket /sávmodell, exciton-elmélet/ kiterjeszteni szerves rendszerekre, ill. a kvantumkémia közelítő módszereinek ilyen rendszerekre kapott eredményeit beépíteni a már klasszikusnak tekinthető félvezető-elméletbe [9].

Egyik ilyen sikeres próbálkozás Le Blanc antracén egykristályra végzett sávszámítása [10]. Az egyelektron-hullámfüggvényeket a mononegatív ion molekulapályáinak lineárkombinációjából építette fel, az MO-khoz Slater, ill. self-consistens típusu atomi pályák - legfelső kötő- és legalsó nem kötőpályák - koefficienseit használva fel. A sávok strukturáját az intermolekuláris rezonancia-integrálok szabják meg, mivel ezek a távolsággal erősen csökkennek, öt szomszéd kölcsönhatás figyelembevétele elegendő. A kis intermolekuláris kölcsönhatás következtében a molekulák eredeti energiaszintjei kevésbé módosulnak: a tiltott sáv közel azonos a felső betöltött és alsó nem betöltött pályák energiakülönbségével. A sávok hullámszám-függéséből a töltéshordozók anizotróp sebesség-, ill. mozgékonyág-komponenseire a ki-

sérletivel egyező nagyságrendű értékeket és irányfüggését kaptak. A sávok az anorganikus rendszerektől eltérően nagyon keskenyek /0,5 kT nagyságrendben/, ami erősen kérdésessé teszi a sávmélet alkalmazásának jogosultságát, valamint a szélessávu modellből levezetett összefüggések /szabad ut-hossz/ használatát.

Optikai vizsgálatok: fotovezetés, fluoreszcencia már az anorganikus félvezetők vizsgálatánál világossá tette, hogy a vezetésben nemcsak különálló ionpárok, hanem ezek kölcsönhatásából létrejött stabil képződmények is részt vehetnek. Az exciton a kristálynak semleges, mozgásra képes gerjesztett állapota, amely semlegessége folytán a vezetésben nem vesz részt, de szabadon haladva rekombináció formájában leadhatja képződési energiáját. Ennek megfelelően az exciton-modellt egyfelől egyik molekulára lokalizált gerjesztett molekula-hullámfüggvénnyel vették tekintetbe, ill. a gerjesztett állapotot hullámszám-vektorral jellemzett exciton hullámmal irták le [11]. Slater és Shockley alkálihalidokra végzett számításukban egyidejűleg használták a delokalizált Bloch-féle rácsfüggvényeket és az exciton hullámokat, úgy állítva be a lineárkombináció koefficienseit, hogy nagy távolságoknál a lokalizált, kis távolságoknál a rácsfüggvényekre redukálódják a hullámfüggvény [12]. Jóllehet a módszer alkálihalidokra megfelelő sávstruktúrát adott, szerves rendszerekre, ahol a molekulák polarizálhatósága nagyobb és tekintetbe kellene venni az összes lehetséges gerjesztési állapotokat, mind ez ideig nem végeztek teljes kiértékelést. Hasonlóképpen nem alkalmazható organikus modellre Wannier gyengén kötött exciton modellje [13], mivel az ennek megfelelő optikai átmeneteket ilyen rendszeren ez ideig nem észleltek. Legfontosabb Merryfield próbálkozása [14], aki az exciton fogalmát kiterjesztve ionizált /elektron és lyuk a szomszédos molekulán/ és neutrális excitonok kölcsönhatását vizsgálta. Ezen állapotok keveredése következtében antracén kristályban a legalacsonyabb energiájú ionpár létrehozásának valószínűsége megnő, sőt az ionizálási energia alacsonyabb lehet, mint a gerjesztéshez szükséges energia. Egydimenziós számításai csak közeliítésnek tekinthetők, de következtetései helyesnek látszanak általánosságban molekula-kristályokra.

Szemléletes modellt használt Pople [15] a gerjesztett állapotok tárgyalására. Eszerint a molekulakristály analóg a hosszuláncu poliénmolekula alternáló kettőskötés-rendszerével: az erősebb kettőskötés jelképezi a nagyobb kötési energiával felépült molekulát, a gyengébb egyesekötés az intermolekuláris kölcsönhatásokat. Ezeknek megfelelően különböző rezonancia integrál értékekkel oldva meg a szekuláris egyenletet, két energiasávot kapott. Az elektron és lyuk mozgása közötti korrelációt konfigurációs kölcsönhatás bevitelével vette tekintetbe, diagonális elemként a molekula gerjesztési energiáját, valamint az ionpár létrehozásához szükséges ionizációs energia

és elektronaffinitás különbségét vezette be. A közelítés szintén egydimenziós lácra vonatkozik.

A kvantumkémia közelítéseinek félvezetőkre való alkalmazása közel sem tekinthető megoldottnak.

Ionizált állapotok

A Van der Waals-erők által összetartott molekuláris kristályok egyik igen jellemző sajátossága, hogy a molekuláris tulajdonságok a kristályráccsá kondenzálódott anyagban is megmaradnak. Ez a körülmény mind a töltéshordozók létrehozásánál, mind a mozgékonyaságuknál nagy szerepet játszik.

A fotovezetésnél a molekula ionizációjával létrehozott elektron-lyuk töltéshordozó pár mozgása mellett a vezetést excitonok is biztosíthatják, amelyek az elektródákon, a szennyezéseken vagy a hibahelyeken disszociálhatnak, vagy elektron vagy lyuk létrehozásával. Ezt az utóbbi unipoláris töltésgeneráló folyamatot nevezik injektálásnak.

A félvezetőkben létrejött ionizált állapotok vizsgálata vezetőképesség-méréssel történik. Külön tárgyaljuk a sötét sajátvezetés jelenségét, ahol a töltéshordozók termikus uton keletkeznek, és a fotovezetést.

a/ A molekulakristályok sötétvezetési mérésénél a hőmérsékletfüggő exponenciális tag aktiválási energiaértékét $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E}{kT})$ és a preexponenciális tagot teszik vizsgálat tárgyává [15]. Az ionpár létrehozásához szükséges minimális energia E_g nyilvánvalóan az elektronnak egy molekuláról való eltávolításához szükséges I_c ionizációs energia és egy távoli molekulára való helyezésekor felszabaduló elektronaffinitás A_c különbsége: $E_g = I_c - A_c$. A kristályos anyag I_c ionizációs energiája kísérletileg közvetlenül meghatározható a fotoemissziós küszöbértékéből, de 0,5 eV eltérés is lehet a felületi polarizáció miatt. A gázfázisban elektronütközéssel és UV spektroszkópiával mért ionizációs energiák a 0,1 eV szórás mellett, a módszerektől függő elvi okokból 1-2 eV eltérést mutatnak, és csak a polarizációs energia ismeretében használhatók: $I_c = I_g - P$.

Az elektronaffinitás A_c kísérletileg nehezebben határozható meg; a polarográfiás mérések csak relatív értékeket adnak. Gázfázisban, elektronbefogásos detektorral, abszolút érték mérhető, de csak a mérendővel azonos nagyságrendű hibával. A kristályfázisban várt értékhez itt is ismerni kell a polarizációs energiát, ami 1-2 eV nagyságrendű és molrefraktivitásból 0,5 eV szórással határozható meg. Ezen mennyiségek egyedi molekulára vonatkozó értékei elméleti uton is számíthatók: a

létrejött töltések vagy visszatérnek az elektródra és ott rekombinálódnak, vagy a diffúzió, ill. a külső tér hatására a kristály belsőjébe jutnak. Külső tér hiányában vagy kis /általában 10^4 V/cm alatti/ terek esetében az injektált töltések a tükörképi vonzás által létrehozott potenciálgödörben lesznek. Ez a vonzás a diffúzióval ellentétes. A lyukak lineáris rekombinációs sebessége antracénban Bogus [19] szerint $v = 10^2$ cm/sec, amely a lyuknak $v = 10^6$ cm/sec termikus sebességénél négy nagyságrenddel kisebb. Így tehát a fém elektródba ütköző lyukaknak csak egy nagyon kicsi hányada rekombinálódik. Ez a nagy visszaverődési arány arra utal, hogy a fém felületén kialakuló kettősréteg pozitív töltésű része a tükörképi vonzóerőt legyengíti, és így a diffúzió /drift/ könnyebbé válik. Ez igen fontos akkor, ha az áram nem tértöltés-limitált.

A saját sötét vezetőképesség

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2)$$

összefüggés szerint változik, amelyben σ_0 az un. preexponenciális faktor a mozgékonyág, valamint a vezetési sáv kT szélességű része állapotsűrűségének a függvénye. Antracén esetében, amelyben $E_g = 2,8$ eV, intrinsic áram a szokásos körülmények /nyomás, hőmérséklet/ között nem mérhető. A teljes mért sötétáram injektált vagy felületi áram. Ha a fentieket, valamint az oxigén, felületi állapotok, elektródhatások, nedveség stb. szerepét egyidejűleg figyelembe vesszük, az eddig mérésekbe vett hit kétségtelenül és elég erősen csökken. Az elektródfolyamatok hatásának kiküszöbölésére elektród nélküli mérési módszer [20] és a tér nélküli dielektromos relaxációs idő mérése is felhasználható [21].

A fizikai értelemmel rendelkező sötétáram töltésgeneráció folyamat preexponenciális faktorának értelmezésére feltételezik, hogy

$$\ln \sigma_0 = \alpha E_g + \beta \quad (3)$$

ahol α és β konstansok. Ez az összefüggés fejezi ki az un. kompenzációs effektust, minthogy az exponenciális tényező csökkenését a (2) egyenletben a preexponenciális faktor, σ_0 , exponenciális növekedése kompenzálja. σ_0 fenti egyenletben kifejezett változását alagut-effektussal lehet értelmezni [22, 23].

b/ A fotovezetés jelenségének tisztázásánál a fotóáram idő-, hőmérséklet-, intenzitás- és hullámhossz-függését vizsgálták részletesen.

A hosszuhullámu határ megállapítása a jelenség mechanizmusának tisztázá-

sára irányul. Egyes molekulakristályokban a küszöbérték megegyezik egyfelől a sötét sajátvezetés aktiválási energiájával, másfelől a legalacsonyabb energiájú optikai átmenettel. Ilyen esetben a gerjesztett állapotok jelentős szerepet játszanak a fotovezetésben. Antracénnál pl. kimutatható, hogy a fotoáramot az excitonok diffúziója szabja meg a felületre, ahol a töltéshordozók keletkeznek. Más esetekben a küszöbérték az abszorpciós maximum alatt mérhető. Ilyen modelleknél a fotoáram időfüggését impulzusmódszerrel vizsgálva az áram emelkedő szakasza 1 sec-nál kisebb. Ez kizárja a triplet állapotok szerepét, mivel ezek élettartama jóval hosszabb. Hőmérséklet függvényében a fotoáram exponenciális emelkedést mutat, az aktiválási energia zéró, vagy nagyon kicsi érték. Ettől eltérő viselkedést csapdák jelenlétében észleltek, mivel ezeknek koncentrációja és mélysége is hatással van a mozgékonyság hőmérsékletfüggésére. A fotoáram beeső fényintenzitástól való függése kis intenzitásnál, ha a töltéshordozók feleslege miatt bimolekuláris rekombináció dominál, gyökös függés várható. Más esetekben négyzetes intenzitásfüggést találtak, amiből két kvantumós átmenetre, ill. foton és exciton kölcsönhatásra következtettek.

A Rose és Lampert által kidolgozott és a tértöltés limitált áramfeszültség-karakterisztikák értelmezésére alkalmas elmélet a töltések diffúzióját elhanyagolja. Ez az elhanyagolás a legtöbb esetben megengedhető, azonban $\sim 100 \mu$ -nál vékonyabb kristályoknál már komoly hibák forrása lehet. Általában azt tartják, hogy a diffúziós áram 5 kT/e vagyis $1/8 \text{ V}$ feszültségig elhanyagolható a drift áramokhoz képest. A mérések azonban arra utalnak [24], hogy 160μ vastagságú kristályban a diffúziós áram 10 V -ig jelentős. A diffúziós áram fizikai következményeként a virtuális anód /lyuk injektálásnál/ a kristály belsejébe a geometriai anódtól távolra tolódik át, ahol potenciálgödör keletkezik, s a szabad és befogott töltések koncentrációja nagyobb lesz, mint a kristály egyéb helyein. Így a kristály effektív vastagsága /anód-katód távolsága/ jelentősen lecsökkenhet, az átfolyó áram az SCL-nél nagyobb lesz.

Az utóbbi évek kutatásainak eredményeként világossá vált, hogy a molekuláris rezgési állapotok és a kristály vezetési sávjai között kapcsolat van. Így érthető, hogy a töltéshordozó bizonyos molekulán vagy csapdában eltöltött idejét az intramolekuláris rezgések is befolyásolják. Munn és Siebrand szerint [25] egy kristályon belül a töltéshordozók mozgása háromféleképpen játszódhat le:

- 1/ lassu elektron és lyuk hopping /ennél a folyamatnál a kristályrácsnak elég ideje van a relaxációra, s így a töltés körül minden egyes hopping után a rács polarizálódik/;
- 2/ koherens, gyors fononokkal összekapcsolt töltésmozgás /amelynek

során a rácsnak nincs elég ideje a töltés körüli polarizálódásra/;

- 3/ a koherens lassu fononokkal összekapcsolt töltésmozgás /az 1/ és 2/ eset közötti közbülső állapot/. Az 1/ és 3/ eset a tulajdonképpeni polaron mozgás, a 2/ eset koherens hullámmozgás, amely-nél a szóródásmentes szabad uthossz a molekulák közötti távol-ságnál sokkal nagyobb.

Munn és Silbrand kimutatta [25], hogy a hopping-mechanizmus anomális előjelű Hall-effektust tesz lehetővé. Ez az anomália a keskeny vezetési sávok következménye, amelyekben igen könnyű a sávok felső szintjeit be-tölteni, ahol a töltéshordozók effektív tömege m^* tudvalevőleg negatív. Ha a töltéshordozók mozgási sebessége a sáv felső szintjein lényegesen nagyobb, mint az alacsonyabb nivókon, akkor a Lorentz-deflekció iránya - a töltéshordozók sebességének és tömegének függvénye - a lyukakra normá-lis körülmények között vártak az ellenkezője lehet.

A Hall-anomália vizsgálatával foglalkozó munkák egymásnak ellentmondóak. Dresner [26] szerint antracénben a legmagasabban fekvő keskeny vezetési sáv alatt, amelyben $\mu_+ = 1 \text{ cm}^2/\text{volt.sec}$ egy 0,05 eV értékkel alacsonyab-ban fekvő széles vezetési sáv is van $\mu_+ = 200 \text{ cm}^2/\text{volt.sec}$ értékkel.

A szerves félvezetők elektromos tulajdonságait az eddig említett paramé-tereken kívül a töltéscsapdák koncentrációja és mélység szerinti elosz-lása is nagyban befolyásolja. Az SCLC technikával mért koncentráció $10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ érték között mozog, vagyis általában 100 molekulára jut egy csapda /hibahely/. A leggondosabban előállított egykristályok is ál-talában a töltéshordozók koncentrációjával azonos mennyiségű töltéscsap-dát tartalmaznak. A töltéscsapdák energia szerinti eloszlása ugyanarra az anyagra nézve is változhat, a kristály előállítási körülményeitől füg-gően.

A charge-transfer (CT) mechanizmus

Az eddigiekben szó esett arról, hogy a szerves szilárd halmazállá-potu anyagok félvezető tulajdonságainak megértése fontos biológiai folyama-tok kinetikájának megértését is elősegitheti, és arra is utalás történt, hogy a biológiai szempontból legfontosabb félvezetők a töltésátadással lét-rejött CT komplexek. Mulliken már 1952-ben [27] rámutatott, hogy a CT erők új utakat tárhatnak fel az intermolekuláris kölcsönhatások megértésé-ben a biológiai rendszereknél. 1960 óta, amikor Szent-Györgyi Albert kötete [28] megjelent, a biológiában valóban kisebbfajta forradalom zajlik ezen a területen /például [29] ad áttekintést a különféle CT rendszerekről/.

Mielőtt vázolnánk a CT mechanizmusokat, meg kell jegyeznünk a kö-vetkezőt: ebben az áttekintésben a szerves félvezető mechanizmusokról van

1. TÁBLÁZAT

Szerves szilárd anyagok vezetőképességére vonatkozó kísérleti eredmények és elméleti megfontolások összehasonlítása

Kísérleti mérés	Szinglet állapotra épülő elmélet	Triplet állapotra épülő elmélet	Kombinált szinglet-triplet elmélet	CT elmélet
Sötét elektromos vezetőképességi E-értékek (*): Doping kísérletek	-	+	x	-
Fotovezetés: A többségi töltés előjele	x	x	x	(+)
Spektrális függés	+	o	o	o
Nem-ohmos áramok	o	o	-	o
Hőmérsékleti függés	x	-	o	o
Szennyezési effektusok	o	o	o	o
Foszforeszcencia-fotovezetőképesség összefüggése	o	-	o	o
Neutrális szabad gyökök	-	x	x	+
Donor-akceptor komplexek	x	x	x	+

+ = a kísérlet és az elmélet egyértelmű összhangban van

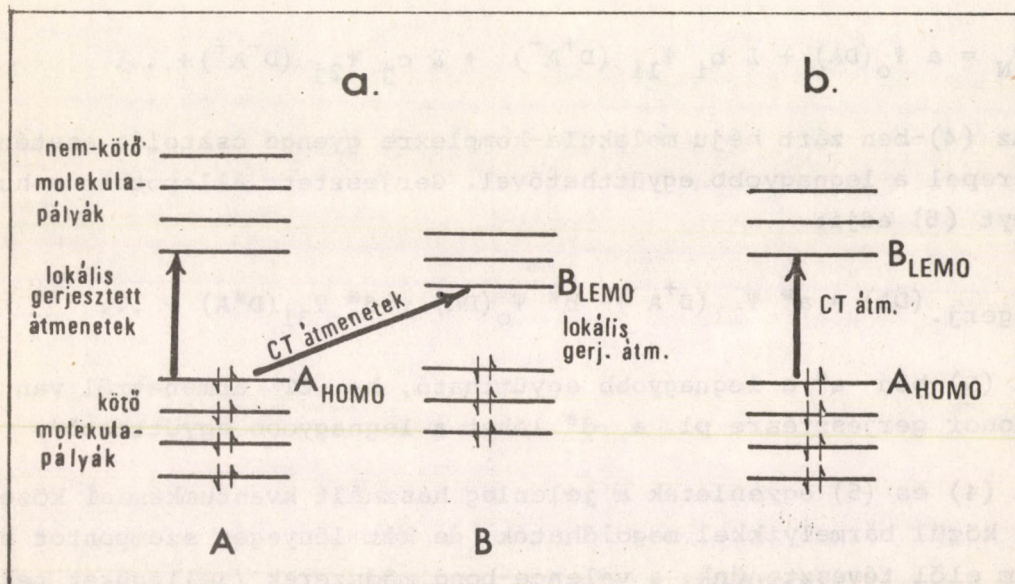
o = a kísérlet és az elmélet összhangban van, de ez nem jelent egyértelmű döntést az elmélet javára

- = a kísérlet és az elmélet ellentmondó

x = az elmélet semmit sem mond ezzel kapcsolatban

(*) = a töltéshordozó keletkezéséhez szükséges energia nagysága

szó, és ilyen összefüggésben a CT mechanizmusok egy alfejezetet képeznek. Szent-Györgyi [28] még élesen szétválasztotta a félvezetést és a CT mechanizmust, mégpedig olyan alapon, hogy a félvezetési elméletekről kiderült, hogy használhatatlanok, a CT mechanizmus viszont gyümölcsözőnek bizonyult. Természetesen részben igaza volt, amennyiben az valóban kiderült, hogy az anorganikus félvezető elméletek automatikusan nem vihetők át az organikus kristályokra, - és ez a kérdés éppen a biológiában jelentkezett a legélesebben, ahol aperiodikus szerkezetekkel van dolgunk. A félvezetés és a CT mechanizmus Szent-Györgyi-féle a priori szembeállítására tehát mindezek figyelembe vételével már jogosulatlan. A CT mechanizmusok /más néven donor-akceptor elmélet/ helyét körülbelül a következőképpen adhatjuk meg a vezetőképeséssel foglalkozó elméletek között: 1. táblázat [30].



1a. ábra. Az A donorból és a B akceptorból képződött molekula-komplex molekulapályái és a CT átmenetek létrejötté vázlatosan intermolekuláris esetben.

CT átmenet: $A_{HOMO} \rightarrow B_{LEMO}$ -ra történik a gerjesztés.

HOMO: a legmagasabb betöltött molekulapálya energiája

LEMO: a legalacsonyabb nem-betöltött molekulapálya energiája

1b. ábra. Az A'B' molekula A elszigetelt donor és B elszigetelt akceptor csoportjai között fellépő CT átmenet.

A' nem szükségképpen azonos A-val és B' nem szükségképpen azonos B-vel.

A CT mechanizmusok, aszerint, hogy hol játszódnak le, lehetnek:

a/ intermolekulárisak és

b/ intramolekulárisak.

Ez a megkülönböztetés gyakorlatilag lényeges, elméleti szemszögből viszont mindkét esetben ugyanannak a mechanizmusnak a megfogalmazásáról van szó /1. a. és b. ábrák/. Lényeges még az is, hogy nem ab ovo donor vagy akceptor molekulákról van szó, helyesebb, ha egy molekula /vagy csoport/ donor, illetve akceptor működéséről fogalmazzuk meg mondanivalónkat, hiszen a partner molekula /vagy csoport/ elektron energiaszintjétől függően viselkedik egy molekula /vagy csoport/ donorként, illetve akceptorként [31].

A CT mechanizmusok elméleti kiértékelése kvantumkémiai módszerekkel történik. Egy 1:1 DA kombináció /1:3 arányt is vizsgáltak pl., az 1:1-et csak az egyszerűség kedvéért használjuk/ hullámfüggvénye normál állapotra általános alakban vázlatosan a következőképpen írható fel:

$$\Psi_N = a \Psi_0(DA) + \sum b_i \Psi_{1i}(D^+A^-) + \sum c_j \Psi_{2j}(D^-A^+) + \dots \quad (4)$$

Az (4)-ben zárt héju molekula-komplexre gyenge csatolás esetén a Ψ_0 tag szerepel a legnagyobb együtthatóval. Gerjesztett állapotban a hullámfüggvényt (5) adja:

$$\Psi_{\text{gerj.}}(DA) = a^* \Psi_{11}(D^+A^-) - b^* \Psi_0(DA) + d^* \Psi_{31}(D^*A) + \dots \quad (5)$$

A (5)-ben a^* a legnagyobb együttható, ha CT átmenetről van szó /lokális donor gerjesztésre pl. a d^* lehet a legnagyobb együttható/.

A (4) és (5) egyenletek a jelenleg használt kvantumkémiai közelítő számolások közül bármelyikkel megoldhatók, de két lényeges szempontot nem szabad szem előtt téveszteni: a valence-bond módszerek /jellegüket tekintve ide tartoznak az exciton-elméletek is/ a gyakorlati szempontból érdekes méretű molekuláknál elkerülhetetlenül ad hoc feltevésekkel élnek a (4)-ben és (5)-ben szereplő tagok relatív szerepével kapcsolatban; - a Hückel-típusú módszerek és a Pariser-Parr-Pople típusú self-consistent field eljárások csak a π -elektronokat veszik figyelembe, és ez a leírás már az etilén gerjesztett állapotára sem tekinthető igaznak. Maradnak tehát az összes vegyérték-elektron kezelésére alkalmas módszerek /extended Hückel és a különféle self-consistent field megfogalmazások/, ezek viszont még ma is időigényesek. A Hückel-típusú módszerre [32], az extended Hückel szerepével kapcsolatban [33], és a felmerülő nehézségek megoldásával kapcsolatban ugyan csak a [33] irodalomra utalunk.

Végezetül a [34] irodalomra hívjuk fel a CT mechanizmus iránt érdeklődők figyelmét, ugyanis ez az irodalom és a benne megadott irodalmak az egyik legszebb kísérleti és részben elméleti értelmezését adják ennek a

témakörnek, utat nyitva a CT átmenet és az optikai rotációs jelenségek manapság egyre jobban az érdeklődés homlokterébe kerülő kapcsolata felé is.

Látható, hogy az organikus félvezetők vizsgálata egyelőre az adatgyűjtés fázisában van, a vezetési mechanizmus elméletileg nem tisztázott. Viszont jogos a feltételezés, hogy a problémakör további vizsgálata az organikus folyamatok mélyebb megértésén keresztül elvezet egyfelől a gyakorlati alkalmazhatóság, másfelől összetett biológiai rendszerek megismerésének lehetőségéig.

A SZERVES FÉLVEZETŐK LEHETSÉGES ALKALMAZÁSAI

Az elektromos tulajdonságokon alapuló alkalmazási lehetőségek

A szerves félvezetők ipari szempontból sokatigérő csoportját alkotják a félvezető polimerek, amelyek elektromos vezetőképessége $10^{-13} - 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ értékhatárok között változhat, az előállítás módjától függően. Ezek az anyagok a vezetés mechanizmusa szerint egyaránt lehetnek p vagy n típusúak, negatív vagy pozitív hőmérsékletkoefficienssel rendelkezhetnek, a töltéshordozók mozgékonyága $\mu = 10^{-8} - 10^2 \text{ cm}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$ között változhat, termoelektromotoros erejük $10^3 - 3 \mu\text{volt}/\text{fok}$ tartományba esik. Az előállítások során nemcsak dia-, ill. paramágneses, hanem magas hőmérsékleten stabilis ferromágneses polimereket is létrehoztak. A polimereket mind lágy, mind igen kemény állapotban elő lehet állítani a követelményeknek megfelelően.

A gyakorlat számára hasznos félvezetők egy csoportjának előállításához az ionizáló sugárzásokat is felhasználják. A konjugált kettőskötéseket nem tartalmazó polimerek besugárzásával olyan félvezető szalagot sikerült előállítani [35], amelynek használata jelentősen megkönnyítheti az elektronikus és elektromos berendezések gyártási technológiáját. A szalag besugárzott poliolefin, amelynek felületi ellenállása $1600 \text{ ohm}/\text{cm}^2$. Nagyenergiájú elektronok hatására a polimerláncok között keresztkötések jönnek létre, az anyag térhálósodik. Az így előállított műanyag kilágyítva bármilyen bonyolult felületre felvihető, arra szorosan rátapad és az így felvett formáját 325°C -ig megtartja. A polimer fenti sajátságai új lehetőséget teremtenek a félvezető bevonatok alkalmazásánál.

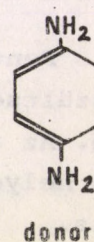
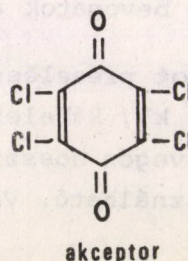
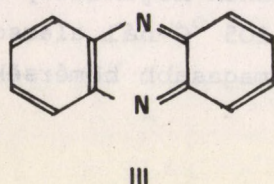
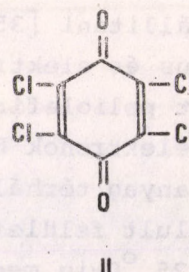
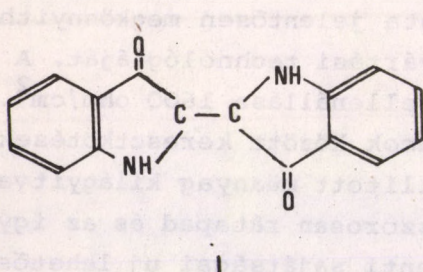
Fenti anyagot préseléssel is lehet formálni. Árnyékoló réteggént nagyfeszültségű $/150 \text{ kV}/$ kábelek koronakisülésének megakadályozására használható. Az anyag levegőn hosszú időn át csak 105°C -nál alacsonyabb hőmérsékletű helyeken használható. Vákuumban ennél magasabb hőmérsékleteken is stabilis.

Sokatigérőnek látszik és ezért sok kísérletet végeztek annak érdekében, hogy a félvezető polimereket oldatból lehessen felvinni a bevonandó tárgyra. Erre a célra az $R_1-(C\equiv C)-R_2$ általános képletű poliinek látszanak alkalmasnak, megvilágítás vagy megfelelő felmelegítés után [36]. A kívánt poliint általában acetonban oldják, az oldatot felviszik a felületre, majd az oldószert elpárologtatják. A poliinek félvezetővé alakítását a megvilágítás, ill. felmelegítés okozza. Az ilyen anyag ellenállások, egyenirányítók és fotodiódák készítésére alkalmas.

A szerves félvezetők alkalmazására irányuló első kísérletek főleg az egyenirányító sajátságokat kívánták felhasználni. A [37] közlemény szerint a sugárzással és termikus kezeléssel megváltoztatott polietilén p típusú vezetővé válik. Ez a polimer meghatározott körülmények között jóddal kezelve n típusúvá alakítható. Az ily módon létrehozható p-n átmenet egyenirányító sajátságokkal rendelkezik, az egyenirányítási koeficiens azonban csak 25. Hasonló p-n átmenet termikusan kezelt poliakrilonitril is előállítható [38, 39].

Egyenirányító átmenetek két különböző kis molekulásulyu szerves félvezető anyag egymásra rétegzésével is készíthetők [40].

Egyenirányító hatást mutattak az indigó /I/, klóranil /II/, fenazin /III/ és klóranil-fenilendiamin /IV/- komplex felhasználásával készült párok. Az egyenirányítási koeficiens a tized mikroamperes áramtartományban azonban 20 alatt maradt. A szerző feltételezi, hogy p-n átmenete csak a fenazin-klóranil-fenilendiamin-komplex rendszerben jön létre, a többi esetben p-p⁺ átmenet keletkezik.

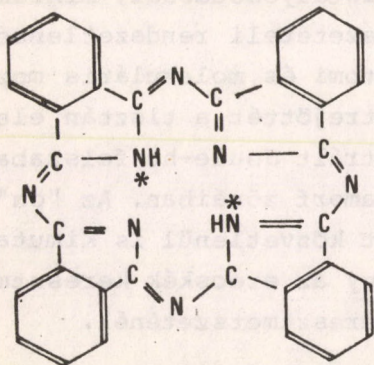


IV

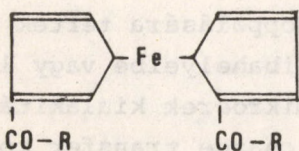
Fentiek alapján megállapítható, hogy a szerves félvezetőkben létrehozott p-n átmenetek terén az eredmények nem jelentősek. Ez azonban nem okoz nehézségeket, mivel mind a p, mind az n típusu szerves félvezetők gyakorlatilag bármilyen vékony rétegekben előállíthatók, s így aktív vékonyréteg elemek p-n átmenetek létrehozása nélkül is megalkothatók.

Az aktív vékonyréteg-elemek előállításánál a tértöltést és a tér-effektust használják fel. Ilyen esetben a félvezető hártjának a következő igényeket kell kielégítenie: elég nagy töltéshordozó mozgékonyosság, alacsony hibahely-koncentráció, a felületi állapotok kis koncentrációja a dielektrikummal érintkező felületen, széles tiltott zóna.

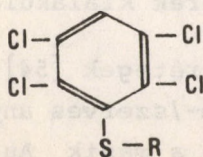
Az aktív rétegszerkezetek létrehozásának egyik módjára Kallmann és Pope mutatott rá [41, 42]. Ha az alkalmazott elektródok közül csak az egyik injektál töltéseket a félvezetőbe, akkor a rendszeren átfolyó áram intenzitása a két irányban egymástól igen eltérő lesz. A kísérletek szerint a $\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ oldat és a CuI [43] pozitív lyukat injektál antracén kristályba. Ha a másik elektród alumíniumból van, a volt-ámpér görbék nagyon aszimmetrikusak; az egyenirányítási koeficiens 10^3 - 10^5 értéktartományban mozog.



V



VI



VII

Különböző minőségű elektródok esetén egyenirányító hatást figyeltek meg polikristályos nikkel-, molibdén- és rézftalocianinnal, fémmentes ftalocianinnal /V/ [44] pliferrocén-ke-tonnal /VI/, politetraklór-fenil-tio-éterrel /VII/ [45]. A ftalocianin diódák készítését [46] részletesen tárgyalja. Nemlineáris effektusokat polietilén kristályokon is megfigyeltek [57]. Anódnak és katódnak különböző fémeket használtak; a Cu, Pt, Mo és W fémekből kialakított elektródapárokat. A diódák felülete $10 \times 20 \mu^2$, vastagsága 100 \AA volt. 500 mV feszültségnél és 25 mA áramnál /áteresztő irányban/ az egyenirányítási koeficiens értéke 25.

Szerves memóriaelemek

A szerves diódák memóriaelemként való alkalmazását is tanulmányozták [48]. A nagy befogadóképességű szer-

ves diódamátrixok készítése igen gazdaságos, mivel az egész tároló előállítása egyszerre történik, utólagos fűzésre, szövésre nincs szükség. A tároló rézftalocianinból vákuumporlasztással készült. E tároló különös előnye az, hogy rugalmas lemezekre is felvihető. A szerves félvezetőrétegből kialakított diódák katódja közös volt, a kerületek mentén elhelyezett anódok aranyból készültek. Egy-egy dióda felülete $3,4 \text{ mm}^2$, egyenirányítási koeficiense $\sim 10^5$, kapacitása 50-100 pF, direkt árama 1,5 V feszültségnél 2 mA. A vizsgálatok szerint azonban a fenti paramétereket nem lehetett reprodukálható módon biztosítani.

A memória funkciót kielégítő kapcsoló diódákat /Ovshinsky-diódákat/ az utóbbi évben sikerült más szerves anyagokkal is elkészíteni. Ezek a diódák két, egymástól általában több nagyságrenddel különböző impedanciájú állapottal rendelkeznek. A kezdeti magas impedanciájú állapot /"off state"/ bizonyos küszöbfeszültség elérése után az alacsony impedanciájú /"on state"/ állapotba megy át. Az ilyen két elektródával ellátott vékony film kapcsolóelem "on" állapotban marad a feszültség megszűnte után is; ezért nevezik bistabil vagy memória-kapcsolóelemnek. Az "on" állapot létrejöttét és fennmaradását az elektromos erőter által létrehozott szerkezeti változásokkal, fázisátalakulásokkal, átkristályosodással, mikroméretű fém erek keletkezésével, a helyzeti vagy összetételi rendezetlenség megszűnésével magyarázták. Ezek a magyarázatok atomi és molekuláris mozgást és átrendeződést tételeznek fel, amelyek létrejöttét a tisztán elektromos hatásokon kívül az igen kis zónákra koncentrált Joule-hő felszabadulása is elősegítheti, különösen a vékonyrétegek amorf zónáiban. Az "on" állapot értelmezésére felhasznált mikroerecskéket közvetlenül is kimutatták [49-53]. Ezekből a vizsgálatokból kitűnt, hogy az erecskék keresztmetszete sokkal kisebb a vékonyréteg kapcsolóelem keresztmetszeténél.

Az aromás szénhidrogénnel végzett kísérletek kezdetben a szerves anyagokkal végrehajtott vizsgálatokat utánozták, de később a folyékony elektródanyagok /gallium, indium és ötvözetek/ használatára, ill. az aromás vegyületek elektron akceptorokkal történő doppelására tértek át. A várakozások szerint a folyékony fémek a kristály hibahelyeibe vagy lokálisan megolvadt régióiba hatolva könnyen képesek a mikroerek kialakítására. A doppelás ugyanezt a célt szolgálja; a kialakult charge transfer komplex (CTC) nagyságrendekkel növeli az anyag vezetőképességét, vagy az adalékanyagból formálódott erek mentén kialakult eutektikum jelentősen leszállítja az anyag olvadáspontját és így megkönnyíti az erek kialakulását.

A szerves tároló elemekként használt vékonyrétegek [54] vákuumszublimációval $\sim 10^5$ torr nyomásnál készültek. A fém-/szerves anyag/fém szendvicsek mérete $\sim 0,09 \text{ cm}^2$. Az egyik elektród Au a másik Au, Al,

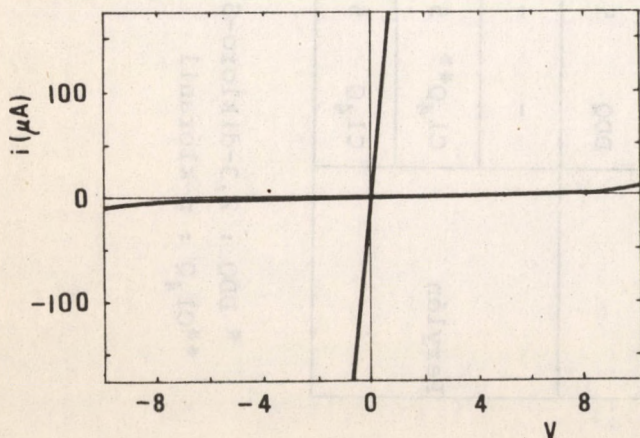
vagy folyékony Ga-In volt. Egy-egy üveglap alapra egy folyamatban egyszerre 22 elemet készítettek. A szerves anyagokat Al_2O_3 edénykéből, a fémeket W-szálakról párologtatták el. Doppoló anyagként InCl_3 , 2,3-dikloro-5,6-diciano-p-benzoquinon (DDQ) és p-kloranilt használtak, amelyek megfelelő arányban bemért mennyiségeit a szerves aromás anyaggal együtt szublimációval vitték fel az egyik elektródára. A szerves réteg leválasztása 1000 Å/perc sebességgel történt.

Az "off" állapotból az "on" állapotba való átmenet egy küszöbfeszültség elérése után, a fordított irányu átmenet viszont egy megfelelő nagyságu áramimpulzus hatására következett be; doppel tetracén esetében ez az áramimpulzus ~ 5 mA, doppel perilénél ~ 20 μA , a tiszta szénhidrogénekénél ~ 10 mA.

A táblázatban közölt valamennyi doppel filmmel reprodukálható jelleggörbéjü bistabilis kapcsolóelem készíthető. A tiszta szénhidrogének csak Ga-In elektróddal viselkedtek bistabilis kapcsolóelemként. Az elektron akceptorokkal doppel filmek minden eddig kipróbált elektródapár-kombinációval kapcsolóként működtek /2. táblázat/.

A 2. ábrán egy Au/tetracénDDQ/Al szendvics I-V jelleggörbéje látható. A szerves réteg vastagsága 4500 Å. "Off" állapotban alacsony feszültségeknél az ohmikus tartományban a szendvics impedanciája 20 Mohm. Amikor a feszültség eléri a 13 V küszöbértéket, az impedancia 3-4 kohm értékre esik le. Ha a feszültséget a kapcsolóról levesszük, az "on" állapot megmarad, amelyből 5 mA értékü áramimpulzussal vihető vissza az "off" állapotba. Egymást követő megfelelő impulzusciklussal az "off" \leftrightarrow "on" átmenet megismételhető: az ábrán bemutatott kapcsoló jelleggörbéje 100 ilyen ciklus után változatlan marad.

Az eddig vizsgált szerves kapcsolók küszöbfeszültsége és az "off"-állapot impedanciája nő a rétegvastagság növekedésével. Az "on" állapot I-V jelleggörbéje a szerves réteg vastagságára 0,2-1 μ tartományban viszonylag érzéketlen.



2. ábra. Au/tetracén-DDQ/Al kapcsolóelem I-V jelleggörbéje szobahőmérsékleten $d = 4500$ Å

2. TÁBLÁZAT

Szerves vékonyréteg kapcsolók jellemzői

Vegyület	Adalék		Film vastagság Å	Küszöb fesz. V.	Elektródák	Ellenállás szobahőm./ohm/		Akt.energia /eV/	
	jele	%				"off"	"on"	"off"	"on"
Tetracén	-	-	7000	50-55	Ga-In/Au	1×10^8	50	-	-
	InCl ₃	2	5000	15-20	Au/Au	7×10^7	1×10^4	0,65	0,13
	InCl ₃	2	5000	15-20	Au/Al	7×10^7	4×10^4	-	-
	DDQ*	5	4500	13-18	Au/Au	2×10^7	4×10^3	0,50	0,04
	DDQ	5	4500	13-18	Au/Al	2×10^7	4×10^3	-	-
Perylén	-	-	6000	40-50	Ga-In/Au	1×10^9	15	-	-
	Cl ₄ Q**	5	9000	3-6	Au/Au	4×10^9	1×10^6	-	-
	Cl ₄ Q	5	9000	3-6	Au/Al	4×10^9	1×10^6	-	-

* DDQ : 2,3-dikloro-5,6-diciano-p-benzoquinon

**Cl₄Q : p-kloranil

A doppolt szerves filmek legérdekesebb sajátása vezetőképességük hőmérsékletfüggése, ami világosan bizonyítja, hogy a mikroerek nem fémből vannak. A szerves kapcsolóelemek vezetőképességének hőmérsékletfüggését csak alacsony feszültségeknél lehet mérni, mivel magas feszültségeknél az "on" állapot könnyen átbillen az "off" állapotba, a vezető mikroerek környezetében kiváló Joule-hő pedig meghamisítja a valódi hőmérsékletfüggést. A 2. táblázatban közölt aktiválási energia-értékeket 10 mV külső feszültség mellett ($E = 200 \text{ V/cm}$) és a 25-70 °C hőmérséklettartományban mért görbék alapján számolták.

A tiszta szerves anyagok ellenállása a doppolt anyagokkal ellentétben Ga-In elektródok alkalmazása esetén általában alacsony. A folyékony elektródok segítségével a kapcsolás jelensége egy sor szerves és szervetlen szigetelő-anyagon is létrehozható.

Az elektron akceptorokkal doppolt aromás szénhidrogének kezdetben "off" állapotban vannak, de egyes esetekben főleg erősen doppolt /5%-ig/ anyagoknál már a preparálás után is "on" állapotban voltak, amelyből a szokásos módon az "off" állapotba vihetők át. Ez a jelenség azt bizonyítja, hogy a minta készítésére használt együttes szublimálás is elégséges összefüggő CTC erek kialakítására. Erősebb /pl. 1:1 arányu/ doppelásnál a random és irányított beállásu akceptorállapotokat kell megkülönböztetnünk. Az 1:1 arányu doppelásnál feltehetően a kapcsoló teljes keresztmetszete vezet.

Nemlineáris ellenállások

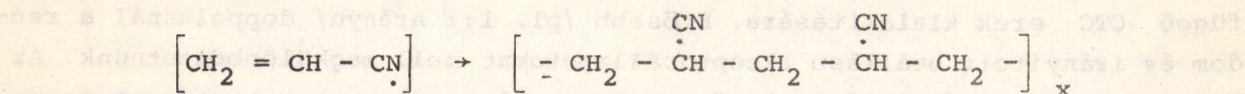
Gyakorlati szempontból nemcsak az egyenirányító diódák, hanem a szimmetrikus, de nem lineáris feszültség-áram görbével rendelkező félvezető elemek is fontosak, amelyek nem-lineáris ellenállásként használhatók. A nem-lineáris szimmetrikus jelleggörbéket egyebek között a tértöltés-limitált áramok okozhatják, amit szerves félvezetők vizsgálatánál több esetben megfigyeltek. A vákuumgőzölt rézftalocianinnál pl. az áram exponenciálisan nőtt a feszültséggel [55].

A nemlineáris ellenállások legfontosabb jellemzője a β koefficiens amely a meghatározás szerint $\beta = \frac{V}{I} \frac{dI}{dV}$. β értéke a térfogati ellenállásoknál általában 5 vagy ennél kisebb. Jelenleg félvezető szerves polimerekből $\beta = 8$ értékkel rendelkező rétegellenállásokat is lehet készíteni, amelyek munkaárama 5-10 volt feszültség mellett 2 mA. Az ilyen jellemzőkkel rendelkező ellenállások a gyakorlatban is használhatók, azonban instabilitásuk miatt nem terjedhettek el [56, 57, 58].

A szerves félvezetők ellenállásának hőmérsékletfüggésén alapulnak a termoellenállások /termisztorok/, amelyek a rajtuk átfolyó áram Joule-

hőjének vagy a környezet hőmérsékletének hatására változtatják ellenállásukat. Az ilyen ellenállások a hőmérsékletszabályozáson kívül feszültségstabilizásra és egy sor más, az elektronikában fontos feladat elvégzésére alkalmazhatók. A ciklikus polinitrilt tartalmazó termisztorok előállítási technológiáját és fontosabb jellemzőjüket tárgyalja [59].

A gyakorlatban is használható érzékelők gyárthatók a szerves félvezetők piezoelektromos tulajdonságainak felhasználásával. Ilyen piezoellenállásokat és nyomásérzékeny érzékelőfejeket erősen térhálós polimerekből készítettek [60, 61]. Az eddig széles körben használt huzalos nyomásérzékelők nyomásérzékenységi koefficiense $K = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\Delta l}$ (ahol $\Delta R/R$ a viszonylagos ellenállásváltozás, $\Delta l/l$ pedig a viszonylagos deformáció) 1,9-2,1 tartományban van. A szerves félvezetőkkel készült nyomásérzékelők koefficiense $k \approx 100$, ezért már kis nyomáskülönbségek esetén is nagy ki-
menő jelet adnak, s így a bonyolult erősítők feleslegessé válnak. Ezek a nyomásérzékelők a szervetlen félvezetőkénél is előnyösebbek, mivel a hőmérsékletváltozásra kevésbé érzékenyek, a sugárzásoknak ellenállnak és nagyon egyszerű az előállításuk. Az ilyen nyomásérzékelők 800 °C-ig használhatók. A mérések szerint [62] a termikusan kezelt poliakrilonitril /VIII/ is alkalmas nyomásérzékelőként.



VIII

A tetracián-etilén és különböző fémsók reakcióterméke termoelektromos berendezések gyártására alkalmas. Ezek a vegyületek, amelyeket korong, rud és szalagok alakjában egyaránt elő lehet állítani, termoelektromos generátorok és hűtőberendezések készítésére is felhasználhatók [62].

A fotoelektromos és optikai tulajdonságokon alapuló alkalmazások

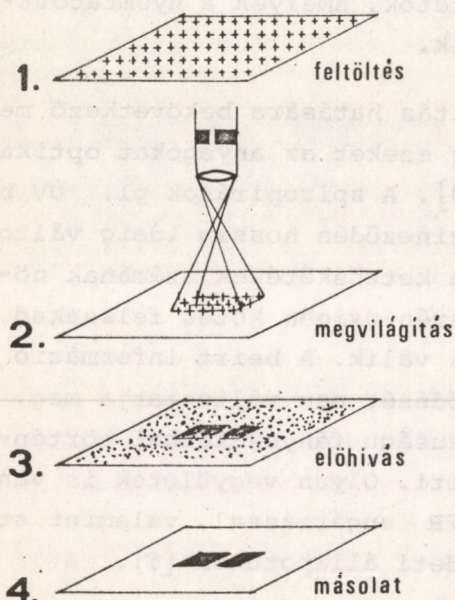
A gyakorlati felhasználás szempontjából két jelenség fontos:

- a/ a CT /charge transfer/ polimer komplexek nagy fotoelektromos érzékenysége;
- b/ a félvezető polimerek fotovezetésének szenzibilizálása szerves festékekkel.

Ez utóbbi effektus teszi lehetővé, hogy a mérendő áramokat növeljék, az érzékenység szintéptartományát pedig kiszélesítsék. Mindkét folyamatot ki-
terjedten alkalmazzák a legkülönbözőbb fotoelektromos berendezésekben, főképpen az elektrofotografikus sokszorosítási eljárásoknál, amelyek az utóbbi időben mind szélesebb körben terjednek [63].

A dielektrikumok felületén felgyülemelő elektrosztatikus töltéseket már hosszabb ideje felhasználják képek előállítására. Az első ilyen eljárást 1953-ban javasolták [64]. Ennek a rendszernek az volt a hibája, hogy a lemezt vákuumban elektronsugárral kellett feltölteni, s ezenfelül az elektromos erők a lemezt már szobahőmérsékleten deformálták. Egy másik eljárásnál [65] termoplasztikus anyagot használtak. A kép előállítására a lemezeket termikusan kellett kezelni. A szerves félvezetők ezirányu alkalmazását [66, 67] tárgyalja.

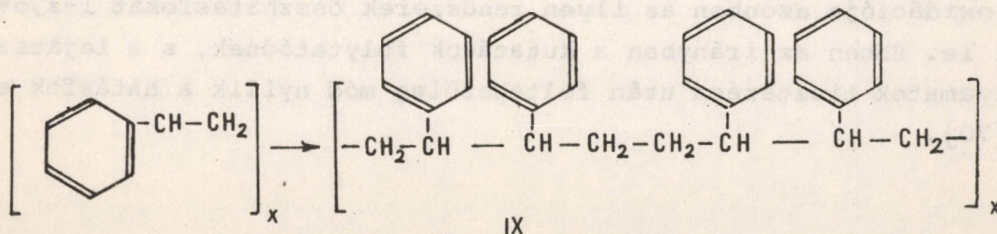
Az elektrofotográfia alapvető folyamatait a 3. ábra szemlélteti. Az egyik ismert eljárásnál a lemezek legfelső rétege a termoplasztikus foto-



3. ábra. Az elektrofotográfia alapvető folyamatai

érzékeny réteg, ez alatt van az átlátszó elektromosan vezető réteg /pl. vékony arany, réz vagy ónoxid/. Ez a réteg azonban átlátszatlan, visszatükröző elektromosan vezető anyagból is készülhet. A tartó réteg üvegből vagy poliészter gyantából készülhet. A kép előállításánál a lemezt koronakisüléssel feltöltik pozitív vagy negatív töltésekkel. A vezető rétegben ellentétes töltésekből álló réteg keletkezik. Megvilágításnál a fény hatására az ellentétesen töltött részecskék rekombinálnak minthogy a dielektrikum-réteg félvezetővé válik. A réteg termikus kezelésénél a kép "előhívódik"; a megvilágított helyek kiemelkednek az alapsíkból. Az eljárás felbontóképessége 20 vonal 1 mm-en.

Foto-vezető rétegnek a legkülönbözőbb szerves félvezetőket használtak [67, 68], amelyek közül többnek csak az UV tartományban van elnyelése. A termoplasztikus réteg előállítása céljából a félvezető anyagokat 20-30 ezer átlagos molekulaszúlyu polistirolban /IX/ oldják. Az elektromosan vezető



réteg spektrális sajátosságait különböző adalékokkal lehet javítani. Így pl. a malachitzöld leukobázisának elnyelési maximuma az UV-ban van (2080 és 2640 Å), azonban a leukobázisban a festék mindig kationos formában is jelen van, amely a hosszabb hullámoknál nyel el (3150, 4250 és 6150 Å). Ez a kationos forma szenzibilizálja a fotovezetőt a látható tartományban. Ezenfelül egyes esetekben speciális adalékokat is használnak, mint pl. az anramint, akridinnarancsot, rodamin B-t stb.

A konjugált kettőskötést tartalmazó vegyületeket igen elterjedten használják a fénymásolatok készítésénél. Az egyik ilyen eljárás a diazotipia, amelynek segítségével a másolatokat a fényérzékeny ezüstsók felhasználása nélkül állítják elő [69]. A poligráfiában és a radioelektronikában használt fotorezisztív anyagok szintén félvezetők, amelyek a nyomtatott- és mikroáramkörök készítését igen megkönnyítik.

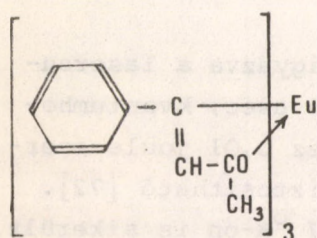
Az elnyelési spektrumban a megvilágítás hatására bekövetkező megfordítható elváltozások teszik lehetővé, hogy ezeket az anyagokat optikai memóriaként számítógépekben használhassák [69]. A spiropiránok pl. UV besugárzás hatására elszíneződnek, s ez az elszíneződés hosszú ideig változatlan marad. Az elszíneződést feltehetőleg a kettőskötések számának növekedése okozza, minthogy a fény hatására a szén-oxigén kötés felszakad, s ennek következtében a molekula koplánárrissá válik. A beírt információ kiolvasására használt fény a festék elszíneződését nem változtatja meg. Az információ kitörlése megfelelő hullámhosszuságú fénynyalábbal történhet, amely az elszíneződött helyeket kifehériti. Olyan vegyületek is vannak, amelyek nemcsak látható, hanem közeli IR sugárzással, valamint statikus elektromos térrel is visszavihetők eredeti állapotukba [6].

A szerves anyagokat optikai tulajdonságai miatt UV doziméterként és óriási /pl. atombomba robbanását kísérő/ fényimpulzusok elleni védőerőként is használták. Egyik érdekes felhasználási területük a katonai objektumok követésének megkönnyítése [6], valamint a szputnyikok hőháztartásának stabilizálása változó megvilágítási viszonyok között.

A fotoszenzitív rendszereket a fényenergia elektromossággá történő közvetlen átalakításánál is felhasználták. Nem megfordítható fotokémiai reakcióban a fényenergiának mintegy 25%-a alakítható át. A leukoforma elektrokémiai oxidációja azonban az ilyen rendszerek összhatásfokát 1-2,5%-ra csökkentette. Ebben az irányban a kutatások folytatódnak, s a lejátszódó elemi folyamatok tisztázása után feltehetőleg mód nyílik a hatásfok emelésére is [70].

A szerves félvezetők és a laserek

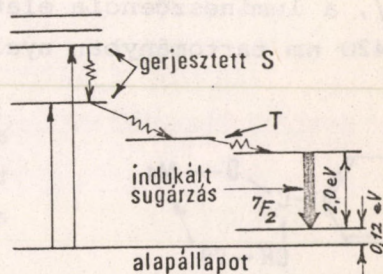
A laserekben használt szerves félvezetők konjugált kettőskötést tartalmazó, többnyire aromás vegyületek, amelyek szerepüket tekintve két csoportra oszthatók. Az első csoportba a ritkaföldfémek kelátjai tartoznak, amelyekben a laserhatás a fémionok gerjesztésével kapcsolatos. A molekula szerves része csak kisegítő szerepet játszik. A vegyületek másik csoportjába olyan konjugált kettőskötést tartalmazó anyagok tartoznak, amelyekben a laserhatást a szerves molekula elektronátmenetei biztosítják.



XI

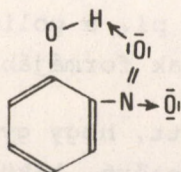
A kelátokban*) a központi fémion kovalenskötéssel kapcsolódik egy vagy több szerves molekulához. Ezekben a vegyületekben szerencsésen egyesülnek a ritkaföldfém-ionok és a szerves molekulák optikai sajátosságai: a fémionok diszkrét vonalas fluoreszcenciája a szerves anyag széles, az UV és a látható tartomány egy részét is átfedő elnyelési szinképével. A molekulán belüli energiaátadás miatt az ilyen vegyületekben a gerjesztő fény kihasználása sokkal jobb mint a tiszta ritkaföldfémek esetében.

Az európium-tribenzoil-acetonát kelát /XI/ laser működési elve a 4. ábrán látható [71]. A gerjesztő fény elnyelése után a molekula az alapállapotból az első gerjesztett szinglet állapotba megy át, ahonnan sugárzásmentesen a triplet állapotba jut. A triplet állapot energiaszintje magasabb a központi Eu ion rezonanciaállapotánál, így az energia erre

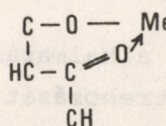


4. ábra. Az elektronátmenetek sémája europiumkelátokban

*) Kelát kötés = intramolekuláris H-hidkötés, elnevezése arra utal, hogy a H atomból kiinduló két kötés egy szétnyitott olló két száraként fogja össze a 2 O atomot. Pl.:



vagy



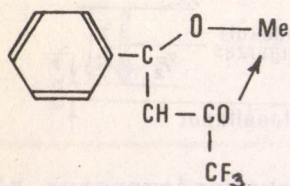
X

a szintre adódik át, amelyet a ritkaföldfém-ion fluoreszcencia formájában kisugároz. A fluoreszcens fény maximuma 613 nm hullámhossznál van, amely az 7F_2 szintre való átmenetnek felel meg. Ez a szint 0,12 eV távolságra van az alapállapottól, ami azt jelenti, hogy betöltöttsége szobahőmérsékleten az alapállapoténak csak kb. 1%-a. A kelátok tehát, amint látható, négyszintes laserként működnek.

A kelátváznak a laserakció kiváltásában igen nagy szerepe van, hiszen a gerjesztő fény megfelelő felhasználása csak a π elektronok miatt válik lehetségessé. A telített szénhidrogének elnyelése csak a távoli UV tartományban jelentős, s így ezek a szokásos fényforrások, pl. Hg-gőz-lámpák fényét alig nyelik el.

Az európium-benzoilacetonátot polimer mátrixba ágyazva a lasersugár hullámhossza 613 nm, szélessége 15 Å, élettartama 0,5 μ sec, kvantumhozama 80%. Fenti paraméterek esetén a laserhatás eléréséhez 0,01 joule energia szükséges, amely kisteljesítményű fényforrással is biztosítható [72]. Ugyanezzel a vegyülettel 3:1 etil-metilalkohol üvegben 77 °K-on is sikerült lasert létrehozni. A kisugárzott lumineszcencia fény 100-150 °K hőmérséklet-tartományban főként két vonalból áll: 6130 és 6150 Å /8, ill. 20 Å szélességgel/, a lumineszcencia élettartama $5 \cdot 10^{-4}$ sec. A komplex organikus része a 390-420 nm tartományban nyel el. A gerjesztéshez szükséges energia 190 joule.

Kísérleteket végeztek trifluor-fenil-acetonáttal /XIII/ is. A gerjesztés 340 nm-nél történt. A lasersugárzás hullámhossza 613 nm, a fluoreszcencia élettartama 77 °K-on 1,5 μ sec.



XIII

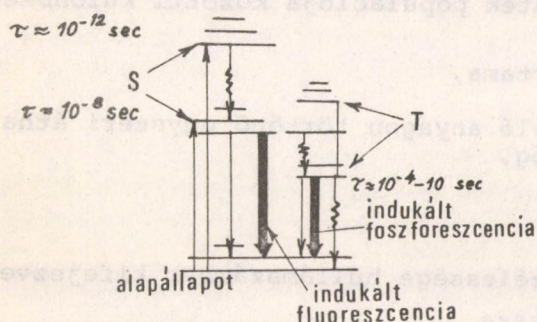
A kelátokkal végzett eddigi kísérletekből világosan látszik, hogy ezek a kutatások az ilyen laserek közvetlen gyakorlati megvalósítására irányulnak. A kísérletek eredményeként ol-

csó polimereket lehet felhasználni lasermátrixként, amelyek egy sor előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. Már készült laser európium-acetonátot tartalmazó polimetil-metakrilát szálból [72], amely 77 °K-nál dolgozik. A gerjesztés 340 nm-nél történik xenon-impulzuslámpával. A laser fénye 613 nm hullámhosszuságú, élettartama 250 μ sec. A polimerek alkalmazása új konstrukciós lehetőségeket teremt a laserépítésben: így pl. a polimetil-metakrilát alapú Eu-kelát laser vékony fóliák vagy műszálak formájában is létrehozható [73].

A polimerek alkalmazása, amellet, hogy gyakorlatilag tetszőleges formák és méretek létrehozását teszi lehetővé, kiküszöböli a meglehetősen költséges egykristály-huzást és ezek megmunkálását, a folyadékmátrixok pedig a cirkulációs hűtésre adnak módot. Ez utóbbi különösen a nagyteljesít-

ményű laserek esetében jelent nagy előnyt a szilárd laserekkel szemben.

A szerves molekulák saját elektronátmeneteit felhasználó laserek megépítésének lehetőségére először a [74] munkában mutattak rá. A szerves laserekben lejátszódó folyamatok sémája /5. ábra/ analóg a rubinlaserekével: az első szinglet állapotra gerjesztett elektronok a metastabil triplet állapotba, majd onnan foszforeszcenciával az alapállapotba jutnak, miközben



a közbülső állapotok populációja a laserakcióhoz szükséges negatív hőmérséklettel leírható viszonyokba kerül. A [75, 76] munkákban aktiv anyagként 1:1 vagy 1:2 arányu metilciklohexan-izopentán elegyben oldott acetofenont, benzofenont, pirazint és α -bromnaftalint használtak 10^{-3} M koncentrációban.

5. ábra. Az elektronátmenetek sémája aromás szénhidrogénekben

Laser hozható létre, ha indolt dietiléter-izopentán-etanol keverékében oldunk, majd 77 °K-ra hűt-

ve a rendszert üvegállapotba juttatjuk. Ez a laser kék színű impulzusokat adott. Laserek előállítása céljából műanyagokban, bórsavban és glukozban oldott aromás szénhidrogének foszforeszcenciáját is megvizsgálták. Kivilágolt, hogy az ilyen üvegekben oldott aromás anyagokkal kis teljesítménnyel gerjeszthető és szobahőmérsékleten üzemelő lasereket lehet létrehozni.

Szerves anyagokkal sikerült a Raman-szórás alapuló lasereket is létrehozni [75]. Gerjesztő fényforrásként rubinlaser használható. A létrehozott lasersugárzás a közeli és a távoli infravörös tartományban van, a használt vegyület szerkezetétől függően. Eddig benzol, ciklohexán, nitrobenzol, deuterizált benzol, piridin felhasználásával készítettek ilyen lasereket [77]. Nagyon nagy teljesítményű rubinlaser hatására ezekben az anyagokban a gerjesztő fény 30%-a a Raman-szórás létrehozására fordítódott. Ezek a rendszerek tulajdonképpen frekvenciaátalakítóknak tekinthetők, amelyek a rubinlaser fényének egy részét más hullámhosszu sugárzássá alakítják át.

Az aromás vegyületek spontán emissziójának viszonyait vizsgálva [77] látható, hogy a molekuláris energiasávok az atomokéval ellentétesen meglehetősen szélesek. Az ilyen energiaszintek közötti átmenetek szélessége 100-1000 Å között változhat. A különböző energiájú és élettartamu átmenetek az 5. ábrán láthatók, amelyből kitűnik, hogy elvileg mind a foszforeszcenciás, mind a fluoreszcenciás átmenetek gerjesztése lehetséges.

A laserek készítésére alkalmas szerves vegyületek kiválasztásának egyik fontos kritériuma a generáció megindulásához szükséges molekulák száma

$$\frac{\Delta N}{V} = \frac{4\pi^2 c \Delta \nu \alpha \tau_{sp}}{(\pi \ln 2)^{1/2} L \mu \lambda_{ki}^2}$$

ahol

- $\Delta N/V$ - a megfelelő generáló szintek populációja közötti különbség a térfogategységben,
- τ_{sp} - a valódi emisszió élettartama,
- α - a rezonátoron és a generáló anyagon történő egyszeri áthaladáskor fellépő veszteség,
- L - a rezonátor hossza,
- μ - a törésmutató,
- $\Delta \bar{\nu}$ - a fluoreszcencia félsávzélessége hullámszámban kifejezve,
- λ_{ki} - a lasersugárzás hullámhossza,
- c - a fény terjedési sebessége.

A szerves laseranyagok között igen perspektivikusnak látszik a perilén, amelynek molekulái még nagyon intenzív megvilágítás hatásának is ellenállnak. A perilénoldatok folyékony vagy üvegállapotában az intermolekuláris energiaátadás következtében az elnyelt fényenergia jó hatásfokkal használdik fel. Perilén benzolos oldatával a laser paraméterei a következők [78]: $\lambda_{ki} = 4710 \text{ Å}$, $\Delta \bar{\nu} = 2,12 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{gerj} = 4100 \text{ Å}$, $\tau_{sp} = 6,9 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ 0,96 kvantumhozamnál, $\mu = 1,5$, $L = 6 \text{ cm}$ és $\alpha = 0,18$ /feltételezve, hogy a szórás az egyetlen fellépő veszteség/. A fenti formula alapján $\Delta N/V = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ értéknek adódik, amely alacsonyabb a valóságos értéknél, mint-hogy az előbbi számítások arra a feltételezésre alapultak, hogy az egész fénykibocsátás a 4710 Å -nél található sávra esik, a valóságos egyharmad résszel szemben. Ezenkívül úgy vették, hogy a végállapot termikus betöltése csekély, jöllehet az alapállapottól való távolsága csupán 1500 cm^{-1} . Ennek figyelembevételével a perilén kezdeti koncentrációját $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ -nek véve $\Delta N/V = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ -nek adódik.

A minimális gerjesztési teljesítmény ebben a rendszerben a következő összefüggéssel adható meg:

$$P_{min} = \frac{\Delta N h c}{V \lambda_{ger} \tau_{sp}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^3$$

Rubinlaser esetén $P_{\min} = 6 \times 10^2 \text{ W/cm}^3$, tehát majdnem két nagyságrenddel kisebb az előbbi értéknél. Ebből az értékből megbecsülhető a gerjesztéshez szükséges fényforrás minimálisan szükséges teljesítménye, ami a szokásos átalakítási és elnyelési hatásfokokat figyelembe véve a szerves félvezető esetében $2,6 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^3$ -nek adódik. 3 cm^3 anyagnál $0,1 \text{ } \mu\text{sec}$ élettartamu impulzusok mellett a fényforrás elektromos energiája 8 joulnak adódik. Ilyen fényforrások készítése nem okoz gondot.

Ugyanezeket a megfontolásokat a három energianívós-rendszerekre alkalmazva az eredmények nem ilyen biztatóak. Minthogy a végállapot azonos az alapállapottal, azonos kezdeti perilén koncentrációknál $\Delta N/V \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ lesz, s ezért mind a kritikus gerjesztési teljesítmény, mind az ehhez szükséges elektromos teljesítmény több mint két nagyságrenddel magasabbnak adódik az előbb megbecsült értéknél. Ilyen gerjesztő fényforrások nincsenek. A feladat megoldására feltehetően impulzusüzemű elektrongerjesztőket kell felhasználni.

Még rosszabb a helyzet a foszforeszkáló aromás vegyületekkel. Ismeretes, hogy a megfelelő generáló energiaszintek betöltöttsége a saját emissziós élettartammal arányos, és így ez foszforeszkáló anyagoknál néhány nagyságrenddel nagyobb, mint a lumineszkálóké. Ez pl. azt jelenti, hogy a négy energianívóju foszforeszkáló benzofenonnál, triplet-triplet átmenetet feltételezve, a szükséges inverz populáció küszöbértéke $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Az ilyen rendszerek jelenleg nem alkalmasak laserek készítésére.

Az eddigi vizsgálatok alapján megállapítható, hogy laserek készítése a négy energianívóju fluoreszkáló aromás vegyületek alkalmasak. Az infravörös tartományban sugárzó laserek készítésére pedig a félvezető polimerek látszanak alkalmasnak, bár utóbbiakat ebből a szempontból még alig vizsgálták.

A szerves félvezetők és a szupravezetés

A szupravezetők kutatásának jelenleg egyik legfontosabb feladata a kritikus hőmérséklet emelése. Az eddigi legmagasabb kritikus hőmérsékletet ($T_k \approx 20 \text{ } ^\circ\text{K}$) Ni-Al-Ge hármass ötvözzel érték el. Ha sikerülne olyan anyagokat előállítani, amelyek magasabb, pl. szobahőmérsékleten is szupravezetők maradnának, az energiaszállítás, elektronika területén forradalmi változások következnenek be.

A nagyszámu fémötvözzel végzett kutatások kudarcra egyeseket arra készítetett, hogy a metastabil állapotban lévő fémek, fém-nemfém szendvics-szerkezetek, kolloid oldatok és szerves molekulák felhasználásával keressék a megoldást. Little [79, 80] feltételezte, hogy a fémek esetében már ismer-

retes mechanizmus mellett más folyamatok összessége is kialakíthatja a szupravezető állapotot. A szupravezető állapot kialakulásához az szükséges, hogy az elektronok a Coulomb-féle taszítást legyőzve egymást vonzzák és összekapcsolt párokat alkossanak. Az elektronok közötti paradoxonnak ható vonzásért végső soron a kristályrács felelős. Az elektronok terében a kristályrács kissé deformálódik /a pozitív ionokat az elektron vonzza/ és ez a pozitív töltésű rész köti magához a második elektront. Az ionok viszonylag lassan követik az elektron mozgása miatt beállt változásokat, így a második elektron elég nagy távolságra lehet az elsőtől. Ez a távolság, amelyet korrelációs sugárnak neveznek, 10^{-5} cm nagyságrendű, tehát sokkal nagyobb a rácsállandónál. A párt alkotó elektronok meghatározott - igaz, viszonylag csekély - kötési energiával vannak egymáshoz kapcsolva.

Kis áramsűrűségeknél a kritikus hőmérséklet alatt az elektronpárok rendezett módon együtt mozognak, kisebb rácshibahelyeket elkerülnek, az anyag tehát szupravezető állapotban marad. Magasabb hőmérsékleten a fononok energiája már eléri a párok szétszakításához szükséges értéket; a szupravezető állapot megszűnik.

Little javaslata szerint a szupravezetés konjugált kettőskötést és szabályosan elhelyezkedő, polarizálható oldalági gyököket, pl. dietil-cianjodidot tartalmazó polimerekben is létrehozható. Az alapláncon végighaladó elektron polarizálja az oldalsó gyököket, a polarizációs hullám azonban a gyökök inerciája miatt elmarad az elektron mozgásától, s így egy másik elektron kissé lemaradva követheti a polarizációt létrehozó elektront. A durva becslések szerint a szupravezetés kritikus hőmérséklete ennél a mechanizmusnál 2000°K körül van. Ugyanezen jelenség egy másik megjelenési formája a negatív dielektromos állandó [81].

Little javaslatai nyomán más elképzelések is születtek. Az egyik elképzelés szerint [82], felületi szupravezetés is létrejöhet a felületi energianívókon lévő elektronok vonzása miatt. Az ilyen szupravezetés dielektrikumok felületén is létrejöhet. Az elektronok közötti vonzás növelésére Little elképzeléseinek megfelelően ez esetben is alkalmazhatók a felületen megfelelően elhelyezett poláros molekulacsoportok.

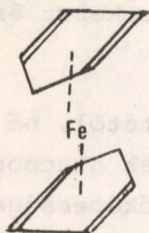
A konjugált kettőskötésekkel rendelkező molekulák másik - egyesek szerint lehetséges - felhasználási területe hullámvezetőként való alkalmazásuk. Ezek a molekulák laseranyagként és fényhullámvezetőként is felhasználhatók. A hullámvezető és optikai tulajdonságokat kombinálva elvileg új elektronikus egységek hozhatók létre [82]. A hosszú polimer láncok az elektronokat az egyik elektronikai elemtől a másikig vezethetik, s ezt a mozgást külső tér, melegítés vagy megvilágítás is előidézheti. Az e téren folyó kutatások végső célja a molekuláris elektronika megteremtése.

A SZERVES FÉLVEZETŐK CSOPORTOSÍTÁSA

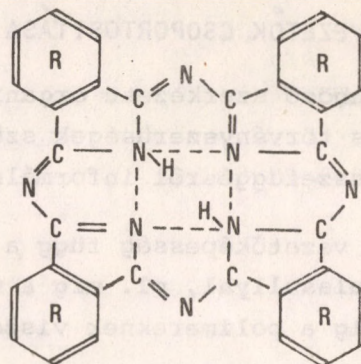
Különböző szerkezetű organikus vegyületek vezetőképességét vizsgálva bizonyos törvényszerűségek szűrődtek le, melyek a szerkezet és vezetés közötti összefüggésről informálnak:

- 1/ A vezetőképesség függ a szerkezeti egység méretétől, nő a molekulasúllyal, pl. míg a molekuláris kristályoknak alacsony, addig a polimereknek viszonylag magasabb a vezetőképessége.
- 2/ Azonos szénatom-számu szénhidrogént és aromás vegyületet összehasonlítva az aromás szerkezet jobb vezetőnek bizonyult. Forster vizsgálta a benzolt és a hexánt [83].
- 3/ Az aromás szerkezetnél a vezetőképesség nő a kondenzálással, az olyan zárt gyűrűrendszerek, mint pl. a benzol, naftalin, antracén a molekulán belül szupervezetőként viselkednek [84].
- 4/ Hasonló szupervezetést észleltek a konjugált kettőskötésű láncot tartalmazó szerves vegyületeknél is.
- 5/ Általában a szerves anyagok vezetőképessége nő a telítetlenség növelésével.
- 6/ Polimerek, melyek konjugált kettőskötésű láncot tartalmaznak; igen jelentős vezetőképességgel rendelkeznek.
- 7/ Réteges szerkezetű organikus vegyületek igen erős vezetési anizotrópiát mutatnak, a vezetőképesség az atomos réteggel párhuzamos síkban nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint erre merőlegesen.
- 8/ Szendvics szerkezetű vegyületeknél fématomok helyezkednek el a molekulák közötti rétegekben, pl. ferrocén/XIV/, az így létrejött vegyület vezetőképessége szintén erős anizotrópiát mutat. Hasonlóan viselkednek a vezető szabad gyökök sói is.
- 9/ A szubsztituensek hatásának tanulmányozásánál azt találták, hogy a szubsztituensek akkor befolyásolják, növelik a vezetőképességet, ha töltést visznek a molekulába [85]. A szubsztituensek hatását vizsgálták a ftalocianin /XV/ molekula esetében, mégpedig a külső gyűrűk változtatásával.

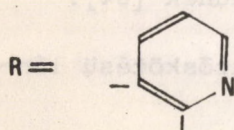
Egy újabb N atom bevitele a gyűrűbe, azaz piridin molekulával helyettesítve kapjuk a fémmentes tetra-2,3-piridino-porphy-



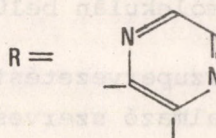
XIV



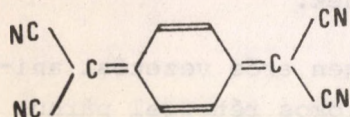
XV



XVI



XVII



XVIII

razint /XVI/, egy újabb N atom be-
vitele adja a tetrapirazino-porphy-
razint /XVII/. Ezeknél a vegyületek-
nél az ellenállás monoton csökken az
N atomok bevitelével.

10/ Vizsgáltak olyan organikus vegyületeket,

ahol a molekulába helyettesítéssel különböző fémeket vittek be, pl. Cu, Ni, Co, Zn, fémmentes ftalocianinokat; az aktiválási energiák között csekély különbséget észleltek.

11/ Izomer vegyületek vezetőképességének változásait vizsgálva, azt találták, hogy az izomerizáció csak igen kis változásokat okoz, sok esetben az izomer vegyület vezetőképessége kisebb /antracén-fenantrén/ [86].

12/ Az organikus félvezetők között a szterikus változások leginkább a CT-komplexekeket befolyásolják, ahol a donor és akceptor kölcsönhatására létrejött szerkezet sokkal zártabb rendszer, mint a semleges molekulák. Ezek a láncszerű, párhuzamosan elhelyezkedő molekuláris síkok széles tartományban biztosítják a jó vezetést. A

legnagyobb a vezetés akkor, ha a donor és akceptor molekulák nem különülnek el egymástól, pl. a tetraciano-quinodimetánban, T.C.N.Q-komplexben.

A szerves anyagokat *félvezetési sajátásaik* szerint és kémiai szempontból osztályozva azt mondhatjuk, hogy a legtöbb organikus félvezető molekuláris kristály. Kivételt képeznek azok a speciális vegyületek, melyek jellegüknél fogva különálló csoportokat alkotnak, így a komplex fém vegyületek, CT-komplexek, hosszuláncu és polimer vegyületek, szabad gyökök és sóik, a szerves színezékek, folyadékok, üvegek és a biológiai anyagok.

A fenti kémiai szempontból nyert csoportokat az alábbiakban elektromos tulajdonságaik felsorolásával kissé részletesebben tárgyaljuk.

1/ MOLEKULÁRIS KRISTÁLYOK

Mint az előzőekben elmondottuk, a szerves félvezetők legnagyobb része ebbe a csoportba tartozik. Ide sorolhatók a félvezető szempontból legismertebb vegyületek, az antracén, a naftalin és ezek származékai is. A mellékelt táblázatban a molekuláris kristályokhoz tartozó és eddig vizsgált félvezetők ismert adatait, tisztítási módját, az elektródok anyagát és a mérések eredményét közöljük.

Kevés adatot találunk a mozgékonyaságra és még kevesebbet a töltéshordozók identifikálására. Ez elsősorban a legtöbb organikus vegyület igen magas ellenállása miatt a méréseknél fellépő kísérleti nehézségekkel, másodszorban a kapott eredmények nagyfokú szórásával magyarázható.

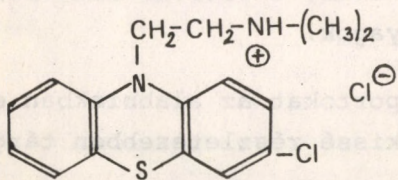
Olyan egyszerű vegyületek, mint az antracén és a naftalin /viszonylag könnyen tisztíthatók, strukturájuk és fizikai sajátásaik jól ismertek/ egykristályokban mért aktiválási energiaértékei nagyon eltérőek. Az antracén aktiválási energiája E 1-2,8 eV intervallumban van, ellenállása 10^{14} - 10^{22} ohm.cm, a naftaliné $E = 0,72.3,7$ eV és ellenállása 10^{15} - 10^{19} ohm.cm. Amint látható, a mért ellenállás-értékek között nagyságrendű különbségek vannak. Az antracénnél mért E értékeket két csoportba sorolhatjuk:

- 1/ 1,65 eV /Riehl és Helfrich foglalkozik ezzel/ [87],
- 2/ 2,7 eV /Inokuchi/, ez utóbbi magasabb érték felel meg jobban az elméletileg várt eredménynek $\sigma_o = [N_{oh} N_{oe}]^{1/2} [\mu_h + \mu_{el}]$.

A másik érték azért alacsony, mert a jelenlévő szennyezések és

csapdák befolyása érvényesül, általában $E = 1-2,14$ eV között változik.

A mozgékonyági értékek igen jól egyeznek, ezeket jórészt egykristályokon mérték. Az antracén esetében a vékonyrétegben mért mozgékonyág háromszor kisebb mint az egykristályban mért érték. Összegezve a molekuláris kristályok adatait, azt találták, hogy a klórpromazinnál/XIX/ fordított az eredmény. Az egykristály vezetése azonos töltés koncentráció mellett jóval nagyobb, mint az üvegállapoté. Az aktiválási energia $E = 1-2$ eV /néhány esetben más/.



XIX

A mozgékonyág $\mu = 0,1 \text{ cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

A többségi töltéshordozók pozitív lyukak, ellenállása: $10^{13}-10^{16} \text{ ohm.cm}$.

2/ FÉMKOMPLEX VEGYÜLETEK

Ebben a csoportban sokkal kevesebb adat áll rendelkezésre, mint a fémmentes vegyületeknél. A ftalocianinra vonatkozó adatok mérése nagyrészt egykristályokon történt.

Az aktiválási energiák értékei igen hasonlítanak a fémmentes vegyületeknél mértékekhez, 48 mért érték átlaga $E = 1,6$ eV. A töltéshordozók többsége pozitív lyuk.

Az aktiválási energiaértékeket a belső fématomok változása csak igen csekély mértékben befolyásolja $E \text{ /fémmentes/} = 1,71 \pm 0,05 \text{ e}$

$E \text{ (Cu-Phtalocyanin)} = 1,64 \pm 0,03$.

Az ellenállás értéke átlagosan 10^{11} ohmcm .

Lényegesen nagyobb az eltérés az ellenállások esetén; a fémes komplexek ellenállása általában alacsonyabb, mint a fémmentes komplexeké, mivel a mozgékonyág 3,4-szer nagyobb, pl. a Cu-ftalocianinnál, mint a fémmentes komplexnél. A helyettesítő /vagyis a középső fématom/ nagy átfedést hozhat létre a molekulák párhuzamos síkjai között [88].

A perifériás molekulák változtatása az ellenállást és az aktiválási energiákat jelentősen megváltoztatja. Pl. a pridinnel és pirazinnal szubsztituált ftalocianinok./

A fémes dipirrometán vegyületek esetében a Co és Cu vegyületeknél E értéke majdnem azonos mindkét helyzetben, hasonló a helyzet a Cu és Zn ftalimideknél is.

3/ TÖLTÉSÁTADÓ /CHARGE TRANSFER/ KOMPLEXEK

Az elektron donor és akceptor molekulákból keletkező komplexeket igen széles körben vizsgálták, amint ezt [1] 8.5 táblázata is mutatja /189 vegyület/. A polimer CT vegyületekkel később külön részben foglalkozunk. A CT komplexekre vonatkozó adatok sokkal határozottabbak, mint azt az előzőekben leírtaknál láttuk. Ennek oka valószínűleg az, hogy ezeknek a komplexeknek az előző vegyületekhez viszonyítva jóval alacsonyabb az ellenállásuk; néhány extrém esetet kivéve /grafit és pirrén származékok/ 10^{11} ohm körül van.

E értéke szintén sokkal alacsonyabb, mint az eddigi vegyületeknél $E = 0,75$ eV.

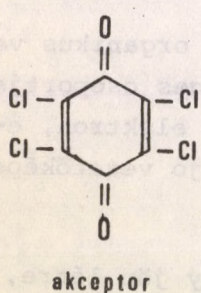
A mozgékonyság hasonló nagyságrendű.

A többségi töltéshordozó 52 esetből 32-nél p-típusu, 20-nál n-típusu.

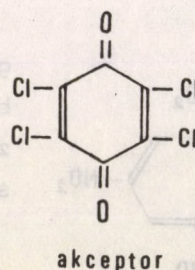
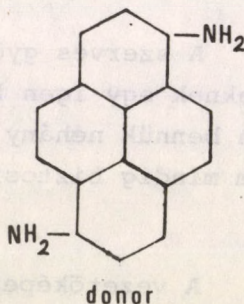
A CT rendszereket két csoportba oszthatjuk:

- 1/ Erős kölcsönhatású rendszerek, ahol az alapállapot már ionosnak tekinthető és az ellenállás igen alacsony.
- 2/ Gyenge kölcsönhatású rendszerek; ezeknél a komplexeknél csak a gerjesztett állapot lesz ionos, itt már jóval nagyobb az ellenállás, de még mindig kisebb, mint a molekuláris kristályoknál.

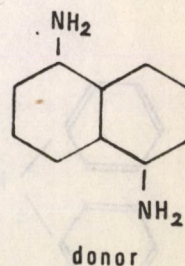
A CT komplexek vezetőképessége elég nagy anizotrópiát mutat. /Viszonylag kevés egykristályt vizsgáltak./ Pl. kloranil-1,6-dinaminpirén /XX/ és 1,5-diaminonaftalin /XXI/ ellenállása elég nagy - gyenge kölcsönhatás.



XX



XXI



A vezetéshez a legfontosabb a molekula ionizálása, azaz elektron eltávolítása olyan távolságra, hogy a Coulomb-erő ne hasson, vagy igen kicsi legyen. Az ionizált állapot (D^+A^-) delokalizálódik a kristályban, mint elektron-lyuk pár.

Az aktiválási energia /a mozgékonyág/ mindkettő elég alacsony, mivel P energia nagy.

Szerkezetileg a CT-komplexek két típusa ismert:

- 1/ a homogén szilárd anyagok /aromás halogén komplexek/;
- 2/ réteges szerkezetű szilárd anyagok, ahol a donor és akceptor molekulák párhuzamos síkokban helyezkednek el.

A CT komplexeknek az eddigiektől erősen eltérő képviselői a grafitos komplexek - amelyek majdnem fémes vezetékűek - pl. grafit-bromid komplex /teljesen brómozott/. Ellenállása (R) = $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$. Az E érték és a vezetőképesség homogén komplexek esetében az összetételtől kevésbé függ, mint a réteges komplexek esetében.

Violantrén-jód komplex /homogén/:

ellenállás: 24-127 ohmcm /min: 180 ohm/

a molarány változása: 1:1,3,1 \rightarrow 1:1,3,7

$E = 0,18-0,25 \text{ eV}$ /min: 0,14 eV/

K-isoviolantrén/réteges/:

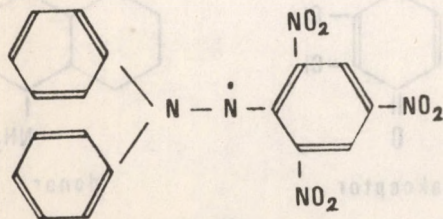
$E = 0,060-0,166 \text{ eV}$

ellenállás: 27-100 ohmcm

molarány: 4,35-4,05.

4/ SZABAD GYÖKÖK, SZABAD GYÖK SÓK

Ezeknek a vegyületeknek a tanulmányozása már nagyon régen folyik. 1955-ben Eley [89] vizsgálta félvezetési szempontból az α, α' -difenil- β -pikril-hidrazil gyököt /DPPH/.



XXII

A szerves gyökök az organikus vegyületeknek egy igen különleges csoportja, bár van bennük néhány szabad elektron, ezek nem mindig biztosítanak jó vezetőképességet.

A vezetőképesség úgy jön létre, hogy a páratlan elektron /az alacsonyabb, jobban betöltött szintről gerjesztéssel ke-

rül magasabb szintre/ átugrik a másik molekula páratlan elektront tartalmazó nivójára.

A vegyület ellenállása viszonylag alacsony $R = 10^6$ ohmcm, $E = 0,6$ eV. A többségi töltéshordozó hat anyagnál pozitív lyuk, tizenhét anyagnál negatív elektron.

E értéke szilárd szabad gyökökre igen alacsony, majdnem nullával egyenlő.

Amíg az ellenállás változik a különböző kristálytani tengelyek mentén, addig E értéke változatlan marad.

A kinoliniumsók a legjobb szerves félvezetők.

A trietil-ammóniumsók vezetőképessége erősen anizotróp, a különböző kristállyszögek irányában változik. Általában n-típusú vezetők.

5/ HOSSZU SZÉNLANCU VEGYÜLETEK; POLIMEREK

Az eddigiek során mintegy 196 polimert vizsgáltak meg félvezető szempontból [90]. A mérési adatok általában hiányosak, részletesebben vizsgálták a következő csoportokat:

- 1/ a TCNE polimerek
- 2/ poliréz-ftalocianinok
- 3/ poliacénkinonok
- 4/ polipirének.

A polimerek vezetőképességét főleg az adszorbeált víz okozza. E értéke észrevehetően emelkedik a hőmérséklettel [91].

Ellenállás: 10^{17} ohmcm - 10^{-4} ohmcm

$E = 1,1$ eV /valamivel magasabb, mint a CT komplexeknél/.

A piropolimereknél E igen alacsony a pirolízis technikájától függően.

Pirolizált poliakril-nitril $E = 0,06-0,33$ eV, ellenállás: 10^{10} ohmcm.

Mozgékonyosságuk igen változó: $100-0,01$ cm²volt⁻¹sec⁻¹.

A többségi töltéshordozó 35 anyag közül 5 n-típusú. A TCNE-komplexek /fém komplexek/ hol n-típusúak, hol p-típusúak. A piropolimerek

a/ ellenállása félfémestől-szigetelőig: $10^{-3}-10^{13}$ ohmcm

b/ lehet p és n típusú

c/ mozg. $100-0,01$ cm²volt⁻¹sec⁻¹

d/ jelentős termo e.m.e-jük van $/100 \mu V^\circ C^{-1}/$.

A legtöbb műanyag, mely nem piropolimer, a legjobb szigetelők közé sorolható /nylon, polistirén/, de van néhány félvezető /xantene polimer, poliketon, stb./, ellenállásuk 10^2 - 10^4 ohmcm $E = 0,5$ - $1,6$ eV, p típusuak.

A legjobb félvezető tulajdonságokat azoknál a polimereknél tapasztalták, melyeket a megfelelő reakcióképes aromás szénhidrogén és aromás savanhidridek cink-klorid jelenlétében történő kondenzálásával állítottak elő Pohl és munkatársai [92]. Több mint 100 ilyen anyagot szintetizáltak. PAQR polimereknek nevezték őket, mert szerkezetileg a poliacene-kinon gyökön alapulnak, savanhidrid molekulákkal összekapcsolva. A xantene polimerek is ide sorolhatók.

PAQR ellenállása: 10^5 - 10^{10} ohmcm.

Sok koordinatív polimer vezetőképességét a töltésátmeneteknek köszönhetik a donor atomok /nitrogén/ és az akceptor csoportok /fémionok/ között. Ilyen polimer pl. 1,5 diacetil-2,6dihidroxinaftalin, vezetőképessége: 10^{-2} ohmcm⁻¹.

6/ SZERVES SZINEZÉKEK

Bár a színezékek kémiaailag molekuláris vegyületek, de kezelésük alapján jól elkülöníthetők a molekuláris kristályoktól. Ebben a csoportban az egyik legismertebb és jól megvizsgált anyag a ftalocianin, melyet főleg egykristály formájában vizsgáltak.

Elektromos sajátságait erősen befolyásolják a gázok (O_2 , H_2).

Mindössze 4 festéknél vizsgálták a töltések mozgékonyágát. Meier [93] csoportosította a festékeket aszerint, hogy az oxigén hogyan hat vezetősükre

- a/ oxigén fotovezetők /az oxigén hatására megnő a fotovezetésük;/
- b/ vákuumfotovezetők /az oxigén hatására csökken a fotovezetés; n típusu/.

A kation festékek trifenil-metán, n-típusuak.

Az anion festékek azofestékek, p-típusuak.

A nem ionos festékek hol n-típusuak, hol p-típusuak.

A kationos festékek 2 csoportra oszthatók:

- a/ cianinok,
- b/ trifenil-metánfestékek,

$E = 1,7$ eV, ellenállás: 10^{13} ohmcm.

Néhány festék elektrokromizmust mutat. A szerves festékek mint szenzibilátorok fontosak.

7/ BIOLÓGIAI ANYAGOK

Ez a fejezet az eddigiektől igen eltérő kémiai anyagcsoporttal foglalkozik, amelyek biokémiailag érdekesek. Sok CT komplex biokémiailag is aktiv anyag /carotene/.

Ellenállásuk: $10^5 - 10^{22}$ ohmcm.

$E = 2,3$ eV (2,0-2,6) eV között: magas.

A többségi töltéshordozót csak 6 anyagnál ismerik /klorofil, hemoglobin, p típusu, míg a glicin n típusu/.

A mozgékony-ság-értékek igen változóak. A biológiai anyagoknál a kísérleti értékek meghatározását megnehezíti a víz jelenléte, mely igen nagy hatással van a vezetőképességre. Pl. a kristályos hemoglobin vezető-képessége tízszerese a 8% vizet tartalmazó hemoglobinnak. A vezetőképesség exponenciálisan változik az abszorbeált víz súlyával: $\lambda = \lambda_D \exp(\alpha m)$. A víz ilyen viselkedésének egyik oka az aktiválási energiája és a nagy dielektromos állandója.

Az egyes feltevéseket összegezve, a vezetés bizonyos vízmennyiség alatt elektronos, majd fokozatosan ionossá válik.

A biológiai anyagok vizsgálata félvezetési szempontból igen nagy jelentőségű az egyes létfontosságú életfolyamatok mechanizmusának megismeréséhez. Itt azonban ezekre a vizsgálatokra részletesen nem térünk ki.

8/ FOLYADÉKOK ÉS ÜVEGEK

Ebben a fejezetben a szerves folyadékok, olvadékok és az amorf üveget alkotó szilárd anyagok vezetési adatait ismertetjük.

Ellenállás: 10^{15} ohmcm ($10^8 - 10^{17}$)

Mozgékony-ság μ igen alacsony $< 0,001 \text{ cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, egyetlen anyag ismert, ahol a töltéshordozókat közlik, az az olvadt pirén, amely p-típusu. Pl. a klór-promazin E értéke állandó az olvadás során. A benzol, naftalin is hasonló viselkedést mutat. A naftalin csak zónázással tisztított állapotban nem mutatja ezt. Valószínűleg a szennyezések okozzák, hogy az ellenállás $1/T$ görbe egyenes.

A nagyon tiszta naftalin esetében az olvadáspontnál éles törés van, E érték feleződik. Az aktiválási energia $E = 0,4$ eV, míg a viszkózuson folyó naftalinban $E = 0,15$ eV.

Lyons rámutat, hogy ez az eltérés a molekula polarizálhatóságának anizotrópiájából adódik.

A részecskék mozgékonyasága az olvadás folyamán élesen nő. Az ellenállás-csökkenést az olvadás során a táblázat foglalja egybe [1] 771.old./.

VEZETŐKÉPESSÉG ÉS OLVADÁS

Vegyület	$\frac{\sigma_l}{\sigma_s}$	A minta formája	σ_l az Op-n
Acridin	83	CP	
Anils	1000	CP	
Anthracene	6030	CP	
Anthracene	10^3-10^4	SC	
Benzanthrone	80	CP	
Biphenyl	100	SC	
Naphthalene	1000	SC	
Naphthalene	10000	SC	10^{-10}
Naphthalene	32	CP	
2-Methoxynaphthalene	1000	SC	$1,3 \cdot 10^{-10}$
1-Nitronaphthalene	4000	SC	$1,6 \cdot 10^{-9}$
2-Phenyl naphthalene	200	SC	$2 \cdot 10^{-12}$
α -Naphthoquinone	14,5	CP	
β -Naphthoquinone	38	CP	
Paraffin	15000	SC	$3 \cdot 10^{-14}$
o-Phenanthroline	47	CP	
Phenanthrene	59	CP	
Phenazine	95	CP	
Phyrene	100	SC	
Salanil	58	CP	$3,6 \cdot 10^{-9}$

A folyadék, szilárd vezetés hányadosa a részecskék mozgékonyaságától függően kétféle:

- 1/ nagy mozgékonyaságú részecskék jelenlétében a vezetési hányados kicsi /pl. anorganikus félvezető fémek/;
- 2/ kis mozgékonyaságú részecskék jelenlétében a hányados nagy.

Az aktiválási energia az olvadás folyamán változatlan marad.

Le Blanc [94] rámutat, hogy a kristály olvadása következtében a részecske szabad uthossza molekuláris dimenzióra csökken, így az az idő, melyet egy molekula közelében a részecske eltölt, összehasonlítható lesz a molekulák rezgési periódusaival. A töltés polarizálhatja a molekulát és sa-

ját polarizációs terében elnyelődhet. Ez a magyarázata a mozgékonyság éles csökkenésének az olvadáspontnál.

A vezetőképesség megváltozása az olvadásponton igen nagy jelentőséggel bír a töltésátadás mechanizmusának vitáiban.

- 1/ A töltés hullámként halad, viszonylag hosszú szabad uthosszal, nagy mozgékonyssággal, keveset ütközve.
- 2/ A töltés molekuláról molekulára ugrálva halad gyakori ütközésekkel, rövid szabad uthosszal, alacsony mozgékonyssággal.

A két mechanizmust nem lehet teljesen elkülöníteni egymástól, mivel a töltésátadás során általában mindkettő lejátszódik, egymást kiegészítve.

SZERVES VEGYÜLETEKBEN MÉRT FŐBB ÉRTÉKEK

	Vizsgált anyagok száma	E, eV	ρ	μ	Többségi töltéshord. jele
Fémmentes molekuláris kristályok	217	1,9	10^{14}	0,1	+
Fémkomplexek	48	1,6	10^{11}	10-100	+
Töltés átviteli komplexek	189	0,75	10^7	$\leq 10^{-3}$	+
Szabad gyökök	67	0,6	10^6	0,04	-
TCNQ-sók	35	0,37	300	$< 0,04$	-
Polimerek	196	1,1	10^9	15	+, -
Szinezékek	111	1,6	10^{13}	0,01	+, -
Biológiai anyagok	116	2,3	10^{12}		+, -
Folyadékok és üvegek	44	0,9	10^{15}	$\leq 10^3$	+, -

A szénhidrogénekben pl. mindkét átadási mechanizmus lejátszódhat. A kondenzált szénhidrogének vezetőképessége szorosan összefügg a delokalizált gerjesztett π -elektronokkal és részlegesen a legalacsonyabb triplet állapotú elektronokkal. Ez a megállapítás azon a tényen alapszik, hogy a triplet állapot könnyen biztosítható, és hogy az elektronátadás gerjesztett állapotban könnyebb, mint alapállapotban [95].

Kutatási eredmények azt mutatják, hogy a benzolban és a n-hexánban [96] a vezetés "hopping folyamattal" történik.

x

Az előző oldalon látható táblázatból kitűnik, hogy a CT komplexek és a szabad gyök sók rendelkeznek a legalacsonyabb aktiválási energiával és ellenállással, ezeket követik a polimerek.

A TCNQ komplexek egészen speciális helyet foglalnak el. Valamennyi mozgékonyság-érték igen alacsony a fémtartalmu polimerek kivételével, amelyek mozgékonyága viszonylag magas.

A vezetés az anyagok többségében p-típusú, kivételt képeznek a színezékek és a biológiai anyagok, ahol majdnem ugyanannyi az n-típusú vezető, mint a p-típusú.

A TCNQ sók szinte mind n-típusú félvezetők.

AZ ANYAGOK TISZTÍTÁSA

Az organikus anyagok vezetőképességét leginkább az ionizációra képes atomokból álló szennyezések pl. fématomok befolyásolják. Ha a szennyező termék ionizációs potenciálja magasabb, mint a tisztítandó anyagé, akkor az anyag vezetőképességét a töltéshordozók száma determinálja. Általában a kis koncentrációban jelenlevő szennyezések csak szűk lokális hatást fejtenek ki.

A szennyezettség mértékének megállapítására a fluoreszcenciás és lumineszcenciás spektroszkópiai ellenőrzés alkalmazható, de a tisztaság legjobb kritériuma talán az elektromos vezetés. Ha további tisztítással nem változik a szerves anyag elektromos vezetőképessége, akkor ez azt jelenti, hogy a jelenlevő szennyezések már hatástalanok. Az anyag belső saját vezetése a termoelektromos erőnek a hőmérséklet függvényében való mérésével ellenőrizhető, az alanti összefüggés alapján:

$$Q = K - 28 \log \sigma$$

ahol Q a termoelektromotoros erő [$\mu\text{V}/\text{fok}$], K pedig egy adott hőmérsékleten állandó.

A termoelektromos feszültséget ($\text{mV}^{\circ}\text{C}$) és a fajlagos vezetőképességet ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) azonos hőmérsékleten mérve a fenti egyenlet ábrázolása egy egyenest ad, ha a mért vezetés valóban az anyag saját belső vezetése.

Az anyag tisztítását először az organikus kémiában szokásos konvencionális tisztítási eljárásokkal /átkristályosítás, desztillálás, lecsapás, extrakció stb./ kezdjük, azután az organikus anyag sajátosságainak megfelelően további tisztításként zónázás, frakcionált olvadás, illetve fagyás, kromatografálás, ioncserélés, szublimálás alkalmazható. Sok organikus anyag elektromos sajátossága érzékeny fényre, ezért a fent említett tisztítási eljárásokat ajánlatos sötétben vagy tompított fényben végezni.

E tisztítási eljárások kivitelezésénél a nehézségi fok illusztrálására példaképpen felemlithetjük:

- a/ először kromatográfiás tisztítással, majd szublimációval, végül kristályosítás utáni zónázással nyertek antracén egykristályt, melynél a végső szennyezés koncentrációja 1×10^{16} atom/ cm^3 volt; [97 98].
- b/ Spektrografikus analízis alapján a négyszeri "entrainer" vákuum szublimációval nyert ftalocianin egykristályban 1×10^{17} atom/ cm^3 anorganikus szennyezést találtak [99].

ZÓNÁZÁS

A művelet olyan szerves anyagok tisztítására alkalmazható, melyek folyékony állapotban éppen olyan stabilak, mint szilárdan, tehát olvadáspontjukon nem bomlanak.

Az eljárás a folyékony fázisból való frakcionált kristályosítás elvén alapul, ennek egy speciális módja, ahol a szilárd anyagnak egy része olvad meg: az anyaggal megtöltött cső horizontálisan egy fűtött zónán halad át, a szennyezés, mivel ennek fagyáspontja alacsonyabb mint az eredeti anyagé, együtt halad az olvadási zónával és a cső végén koncentrálódik. A hőmérsékletet úgy kell megválasztani, hogy éppencsak a fagyáspont alatt legyen, így elérhető, ha az anyag már tiszta /az olvadék és szilárd fázis azonos/, hogy ezen a hőfokon az olvadékból kiváljon a tiszta termék.

A szennyezés megoszlását a szilárd és folyékony fázis között a megoszlási koefficiens K definiálja. A zónázással való tisztítás akkor használható, ha K értéke egy vagy ennél kisebb. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy pl. ha $K = 0,1-0,5$ között van, akkor kb. 20 huzás elég ahhoz, hogy a termék tiszta legyen; ha az anyag megtisztulásához százszáz nagyságrendű huzás szükséges a művelet elveszti használhatóságát.

A kivitelezésnél igen fontos az olvadási zóna mozgásának mértéke, mely a diffúziós koefficiens függvénye: mivel a szerves vegyületeknél az olvadék viszkozitása a legtöbb esetben magas, a szennyező molekuláknak, illetve atomoknak időt kell adni ahhoz, hogy bediffundálhassanak a folyékony fázisba. A gyakorlatban azt találták, hogy az organikus vegyületek tisztításánál a zónacső mozgása óránként 1 cm lehet /kompromisszumos érték/ és a diffúziós hányados faktora 10 [100].

A tisztítás mértéke függ az olvadékszóna hosszúságától és homogenitásától /melyet a gyakorlatban nem mindig könnyű elérni/ és a zónacső keresztmetszetétől.

Nehézséget jelenthet a zónázandó termék jellege: pl. az anyag ha az olvadáspontja körül szublimál /antracén/, vagy oxidálódik, a zónázást vákuumban vagy inert atmoszférában, ha fotoszenzitív, a zónázást fénytől védve kell végrehajtani.

Az irodalomban nagy számu zónázással tisztítható, erősen poláros organikus vegyület található részletes kísérleti leírással és a használt készülék bemutatásával [101].

Zónázással sok szerves anyagból lehet nagy egykristályokat nyerni.

KROMATOGRÁFIA

A kromatográfiás tisztítás lényege azon a sebességi különbségen alapul, amivel a különböző oldott anyagok fizikai paramétereinek megfelelően egy alkalmas adszorbeáló közegen átszivárognak.

Ezt az elsősorban analitikai jelentőségű eljárást sikeresen használják preparatív vonalon sok szerves anyag tisztítására. Erre a nagy számban rendelkezésre álló elkülönítő kromatográfiás eljárások közül az alábbi négy a legalkalmasabb

- a/ megoszlási kromatográfia / folyadék-folyadék/,
- b/ adszorpció kromatográfia,
- c/ ioncserélő kromatográfia,
- d/ gáz-folyadék kromatográfia.

a/ A megoszlási kromatográfiás /Martin, Synge 1941/ [102] eljárásnál az elválasztandó vegyületeknek két nem elegyedő oldószer közötti megoszlási különbsége használható fel.

Az egyik oldószer adszorbeálódik a kolonnába helyezett adszorbensen /szilikagél, kova- vagy infuzória-föld/ ezután a másik oldószerben oldott tisztítandó anyagot átáramoltatjuk az oszlopon, végül az eluálás tiszta oldószerrel történik oly módon, hogy az eluens egyenként mossa

ki a komponenseket, melyek különböző szedőkben elkülöníthetők egymástól.

- b/ Fenti módszerből fejlődött ki az adszorpción alapuló papirkromatográfiás eljárás, melynek lényege, hogy stabil fázisként szűrőpapírt alkalmaznak, az erre rávitt anyag különböző helyen adszorbeálódik, majd a papír felvágdosása után az anyagok elkülöníthetők. Analitikai szempontból az eljárás nagy előnye, hogy néhány mg anyagból megbízható kvalitatív analízist tesz lehetővé, számottevő anyagmennyiség tisztítására azonban alkalmatlan.

Tisztításra alkalmasabb a hagyományos adszorpciós kolonnáról eluálással történő elkülönítési eljárás, melynek úttörője a lengyel Tswett, továbbfejlesztői Kuhn, Winterstein és Lederer voltak. Alapelve: különféle vegyületek adszorpciós készsége egy és ugyanazon adszorbenssel szemben különböző, az adszorpciós oszlopon legfelül a legnagyobb, lejjebb sorrendben a mind kisebb adszorpciós készségű anyagok kötődnek meg. Az adszorbens egyrészt az adszorbeálódó anyag, másrészt az oldószer szabja meg /adszorbensnek nem szabad oldódnia benne/. Az adszorbeálódó zónákat színes anyagok esetében közvetlenül látjuk, színtelen anyagok esetén az elválasztandó vegyületekkel színreakciót adó reagenst használhatunk, de ultraibolya fényben vagy kvarclámpa alatt a kötődési zóna közvetlenül is felismerhető.

Az elució többféle módon történhet: az oszlop szétvágásával, eluens oldószerezrel, mely egyenként mossza ki a komponenseket, vagy frakcionált elucióval, egymás után más és más oldószert használva. Ez utóbbi módszer alkalmas arra, hogy nagy koncentrációjú oldatot nagyobb mennyiségben lehesse kromatografálni, bár az így elérhető tisztasági fok nem minden esetben a kívánságnak megfelelő. Félvezető szerves anyagok tisztítása esetén az adszorbens csak egyszer használható és az alkalmazott oldószerek is nagyon tisztának kell lennie.

- c/ Az ioncserélő kromatográfia különböző ionoknak az ioncserélő gyantához való affinitás-különbségén alapul. A bázikus vagy savas csoportot tartalmazó összekapcsolt organikus makromolekulákból álló gyanták az oldott anyaggal oldhatatlan sókat képeznek, s mivel csak egy. funkciós csoportjuk van, mindig az oldatban lévő erősebb sav, illetve bázis fog adszorbeálódni, a gyengébb átmegy a gyantán, s így módon egymástól elválaszthatók. A megkötött tiszta termék ezután a gyantáról vagy pufferral vagy a gyantához hasonló poláris oldattal, esetleg helycserés módszerrel eluálható. Az eljárás egyszerű, kényelmes és széles körben használható. Organikus félvezetők esetében pl. az ionos festékek tisztításánál csaknem mindig ezt az eljárást használják, másként nehéz őket tisztítani.

d/ Az összes kromatográfiás eljárások között a legnagyobb jelentősége a gáz-kromatográfiának van. Az eljárás abból áll, hogy oldószer helyett inert gáz stacionárius áramban viszi a tisztítandó terméket a kolonnára és itt szétválasztja. A művelet sok szempontból a desztillációhoz hasonlítható, hatása pedig gyakran több ezer elméleti tányérszámú kolonna hatásával ekvivalens. A szeparálás foka a tisztítandó és a szennyező anyag tenziójának különbségétől függ. Ha ez nagy, akkor a módszer gyakorlatilag is használható. A nem poláros anyagok forráspontjuknak megfelelően, a poláros anyagok dipólmomentumuk szerint szeparálódnak.

FRAKCIONÁLT OLVADÁS ÉS FAGYÁS

A frakcionált olvadás, mint tisztítási módszer [103] Aston és Mastrangelo nevéhez fűződik, a jólismert frakcionált kristályosításhoz, ill. a zónázáshoz hasonló, de az eljárással elérhető tisztasági fok alacsonyabb.

Az eljáráshoz használandó készülék: egy a termikus egyensúlyt biztosító, nagy belső felülettel rendelkező tartály és egy fűtőtest. A tartályon belül egy elektromosan fűtött pajzs a hővesztés kiküszöbölésére és az adiabatikus feltételek biztosítására szolgál, a belső hőmérséklet $\pm 0,0015^{\circ}\text{C}$ pontossággal kontrollálható. Az inert gázzal töltött tartályban lévő anyag egy kis része megolvad, a beálló egyensúlyi hőmérséklet elérése után a megolvadt rész eltávolítható. Az eljárást addig kell ismételgetni, ameddig a beálló egyensúlyi hőmérséklet eléri a tiszta anyag számított termikus adatait. Ciklohexán, cisz-2-butén és származékaik tisztítására alkalmazták.

A frakcionált fagyással történő tisztítási eljárás Schwab és Wichers [104] nevéhez fűződik, és abból áll, hogy a lassan kifagyó termékről leszivatják a szennyezést tartalmazó, folyadék állapotú részt. A procedurát ismételgetve tiszta terméket kapnak.

Benzoésav, benzol, acetanilid, p-brómtoluol stb. vegyületek tisztítására alkalmazták.

SZUBLIMÁCIÓ

Sok organikus vegyület melegítés hatására az olvadáspont hőmérsékletén vagy az alatt szilárd fázisból közvetlenül gőzfázisba megy át, illetve hűtésnél a gőzfázisból közvetlenül szilárd terméké alakul. Ezt a folyamatot szublimálásnak nevezzük. Ha a szennyezések nem szublimálnak, akkor e művelet szerves anyagok tisztítására igen jól felhasználható.

A szublimáció atmoszferikus nyomáson is végezhető, de az esetek többségében a szerves vegyületeket redukált nyomáson, alacsony hőmérsékle-

ten szublimáljuk, annál is inkább, mert alacsony hőmérsékleten jól definiálható kristályok keletkeznek, míg magasabb hőfokon rendszerint amorf kondenzátum keletkezik. A konvencionális szublimációs eljárásokhoz a McCartel vákuumszublimációs készüléket [105], illetve a Thomas-féle speciális kemen-cét használhatjuk [106].

Inert gázáramban végzett szublimációnál a termék gőzeit a gázáram szállítja a melegítő edényből a hűtőrészbe és ezzel meggyorsítja a folyamatot, amelyet "entrainer" /vivő/ vákuumszublimációnak neveznek.

A szublimációt zónázással kombinálja a Weisberg-Rosi [107]-féle "elgőzölögtető zónás tisztítás"-nak nevezett eljárás, melyet olyan jellegű anyagok tisztítására használnak, amelyeknek az olvadáspontjukon relative magas a gőznyomásuk, emiatt nehezen tisztíthatók csak zónázással, mert rövid ideig vannak folyékony fázisban. Az eljárás lényege az egyidejűleg történő frakcionált szublimáció és frakcionált kristályosítás, ami úgy érhető el, hogy a melegített zónában a tisztítandó termék nem csupán megolvad, hanem el is gőzölög, így a szennyezések már ennél a fázisátalakulásnál izolálódnak.

Ezt a módszert használták antracén, klór-anil, jodoform és naftalin tisztítására.

Anyag-mintakészítés

EGYKRISTÁLY-ELŐÁLLÍTÁS

Az anorganikus félvezetők kutatásának megindulása óta köztudott dolog, hogy minden polikristályos mintán végzett elektromos mérés eredményeit határfelületi és szemcseközi hatások, felületi-vezetés, anizotrópia, érintkezési hatások stb. miatt nehéz kiértékelni.

Az anyagok vezetőképességének tanulmányozását ideális kristályokon kellene végezni, melyeknek minden atomja és molekulája a legalacsonyabb potenciálu energiahelyzetet foglalja el, és amelyek tökéletes elrendezésű, egységes cellákból épülnek fel.

A makroszkopikus kristály nagyon eltér a fent vázolt ideáltól, de még az egykristály sem minden esetben tökéletes kristály, hanem sok hibája lehet, pl.:

- egyik v. másik komponense feleslegben van;
- rácspontjai betöltetlenek /Schottky-defekt/;
- több atom v. molekula a kristályrács köztes helyeit foglalja le /Frenkel-defekt/

- végül különböző fajtájú komplex, hibákat tartalmazhat, amelyek összekapcsolódásból, asszociációból, elmozdulástból, eltolódásból, csavaros eltolódásból vagy felhalmozódási szabálytalanságból eredhetnek.

Tulajdonképpen valóban tökéletes monokristályt növesztteni lehetetlen, hiszen maga a növekedési mechanizmus is egy spirális eltolódás.

Relative nagyon kevés organikus anyagból lehet a méréshez szükséges elég nagy egykristályt kapni, de eltekintve a nagyságtól, a kristály részei réseket, repedéseket tartalmazhatnak és emiatt csak egy részlete használható. Ilyenkor a kristályt metszeni kell, vigyázva, nehogy beszenyyeződjön vagy tulzottan feszüljön, mert ez utóbbi gyakran koncentrációs elmozdulást okoz, megváltoztatva a kristály elektromos sajátságait.

Az egykristály-növesztés inkább művészet, mint tudomány. Általában oldatból, olvadékból vagy szublimációval növesztethető egykristály.

Olyan anyagoknál, amelyek olvadáspontjuk felett instabilak, az oldatból való egykristály-növesztés az egyetlen járható út.

Az oldatból való egykristály-növesztésnél sok faktort kell figyelembe venni.

Az *oldószer* úgy kell megválasztani, hogy az anyag jól oldódjon benne, nagy tisztaságúnak kell lennie, nem szabad reagálnia az anyaggal, viszkozitása alacsony legyen, hogy 5 mol%-os koncentrációju oldatból történhessen a növesztés.

A *beoltás* nélkülözhetetlen, az oltókristálynak megfelelő orientációjunak kell lennie, a növekedés lassu legyen, naponta egy milliméter.

A *szupertelítettség* is fontos, ez oldószer-bepárlással, az anyag további adagolásával, hőmérséklet- és oldószer változtatással érhető el. Míg az oldószer általában adott, a hőmérsékletet és a telítettséget változtatni lehet, nagy kristályokat magasabb hőmérsékleten kapunk.

Az abszolút tisztaság mellett /anyag és-oldószer/ az adszorpciós effektusokat is figyelembe kell venni, mert ezek is gátolják a kristálynövekedést.

Gyakran az olvadékból való kristályosítás eredményesebb, különösen, ha zónázással együtt történik. Az olvadékból való kristályosításnál szintén szükséges az oltókristály, ezenkívül gondoskodni kell a fagyás latenshőjének a növekedő kristály felületéről való eltávolításáról, mert

a kristályfelületről való szabálytalan meleg áramlás gátolja a kristálynövekedést. Az organikus vegyületek alacsony hővezetése megköveteli a nagyon lassu növesztést, amit ezenkívül még a növekedő kristály felületén elhelyezkedő új réteg befolyásol.

Az alkalmazott túlhűtés is szabálytalanságot idézhet elő, pl. szer-teágazó kristálynövekedést, mert a hőmérséklet fordított arányban akadályozza a kristályosodást. De nem csak a hőmérséklet, hanem annak gradiense és a hűtés mértéke is lényeges faktor az egykristály előállításánál.

A probléma csak fokozódik, ha a kristálynövesztést zónázással egybekötve végzik, ebben az esetben a jelenlévő szennyezések erősen befolyásolják a növekedő belső felület kialakulását.

Az olvadékból való kristálynövesztéshez szükséges oltókristály csak a kívánt orientációju egykristály lehet, melynek keletkezése szintén feltételekhez kötött. Monokristály előállítására legalkalmasabb a Tammann Brigman-féle technika [108, 109], mely abból áll, hogy különböző formájú üveg, ill. kvarccsővekbe a falhatás stb. kiküszöbölésével, éppen csak az olvadáspont alatti valódi állandó hőmérséklet tartása mellett, mozgatással kristályosítja a kívánt terméket, úgyhogy az egész tégely tele legyen monokristályokkal, az így nyert nagyon törékeny próbakristályokat inert atmoszférában, fokozatos hűtéssel keményíti és ezeket használja fel egy megfelelő készülékben a növesztésre.

A gőzfázisból való kristálynövesztés olyan szerves anyagoknál, melyeknek jelentős gőznyomásuk van az olvadáspontjuk alatt, egy vagy több szublimációs eljárással történhet. Az így nyert kristály mérete általában sokkal kisebb, mint amilyen kristályhuzással érhető el, de nagyobb annál, amilyent oldószerből való kristályosítással nyerünk.

A szublimációs kristálynövesztésnél a két legfontosabb variáns a párologtatandó anyag hőmérséklete és a szedő felülete. /"Entrainer" szublimációnál a nagytisztaságu vivő inert gáz, pl. hélium használata gyorsítja a szublimálás folyamatát, elősegíti a nagyobb kristály növekedését és a szublimációs hő eltávolítását, de pl. az igen magas gáznyomás és nagyon gyors áramlás az elágazó kristálynövekedést segíti elő. A részlegesen evakuált rendszerben történő szublimáció kristálynövesztési feltételei hasonlóak az oldatból, illetve az olvadékból való kristálynövekedés feltételeihez, esetenként oltókristály alkalmazása itt is tanácsolható./

A modern kristályosítás bizonyos anyagoknál *kémiai transzportreakcióval* is történhet. Ez abból áll, hogy nem a kívánt terméket szublimáljuk magas hőmérsékleten és gőznyomáson, hanem annak egy alacsonyabban párologó

intermedierjét alacsonyabb hőmérsékleten szublimáljuk, majd az intermedier gőzeit reagáltatjuk a másik komponens gőzeivel egy másik hőmérsékleten, és így jutunk el a kívánt termékhez. A hőmérsékletek kellő beállításával és azzal a reagáltatási ütemmel, mely megfelel a növekvő kristályfelületek optimum feltételeinek, monokristályok különíthetők el. Ezzel a módszerrel állított elő Buchley szilárd ftalsav termikus bomlása útján ftalsavanhidrid egykristályt [110].

OLVADÉK RÉTEG

Az anorganikus anyagok nagy része képez üveg vagy amorf állapotú terméket, melyet olvadék réteg formájában tanulmányoztak.

A módszert félvezetőkre alkalmazva Mooser és Person dolgozta [111] ki, a szerzők azt a megfigyelést tették, hogy az üveg állapotú anyagok fajlagos vezetőképessége lényegesen alacsonyabb, mint a kristályoké, és ezt az aktiválási energia, illetve az energia sáv szélességének megváltozásával magyarázták.

A réteget 2 durva felületű platina vagy más inert fémből készült elektród között olvasztják meg, vigyázva arra, hogy üreg vagy buborék ne keletkezzék, ily módon sértetlen érintkezést biztosítva az elektródok alkotják, mint egy cella, a minta két szemközti falát. Az olvasztási hőmérséklet megválasztásánál figyelembe kell venni az anyag bomlását, esetenként vákuumban, inert gáz jelenlétében önthető a minta.

Ha a vizsgálandó termék anizotróp, a mérési eredmények az összes orientációról tájékoztatást adnak.

PRÉSELT POROK

Az organikus vegyületek többsége mikrokristályos állapotú, elektromos sajátságaik csak préselt alakban vizsgálhatók.

A kivitelezés úgy történik, hogy az előzőleg porítással homogenizált terméket kocka alakúra préselik és a kockába építik be az inert anyagból készült elektródokat. Maga a beépítés is elég sok nehézséget okoz, és ez csak fokozódik, ha a préselést inert atmoszférában, vákuumban, préselés előtti vagy utáni hőkezeléssel kell végrehajtani, mert ez utóbbi esetben a fokozatos lehűlés is nagy fontossággal bír.

A terméket hidraulikus prés segítségével olyan mértékben nyomják össze, hogy a préselt anyag sűrűsége az eredeti anyag sűrűségével legyen azonos, vagy a mért ellenállása további préseléssel már ne változzék; er-

re általában 10^3 - 10^5 kp/cm² nyomást alkalmaznak. A vezetőképesség hamarabb eléri a konstans állapotot, a telítettséget, mielőtt még a terméket az eredeti sűrűségűre összenyomnák, ezért el kell kerülni a feleslegesen nagy préselés alkalmazását, mivel ez irreverzibilis elváltozást okozva teljesen meghamisíthatja a mérési eredményeket.

Porminta esetén az anizotróp vezetőképesség térbeli átlaga mérhető, amit a "könnyű" irány: a legnagyobb vezetőképesség szab meg. Ha az anizotrópia nagyméretű, akkor nagy eltérés adódik és a kapott eredmények nem hasonlíthatók össze az egykristálynál mértekkel.

Érdekes kísérleteket végeztek diamino-duren-klór-anil komplexen, melyet előbb mint egykristályt, majd préselt tabletta alakban vizsgáltak.

Paraméterek	Egykristály	Préselt minta
P (20°) ohm-cm	7×10^4	3×10^4
E eV	0,26	0,29
S (30°) volt deg ⁻¹	3×10^{-4}	3×10^{-4}
S(-50°) volt deg ⁻¹	3×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-4}$

A táblázatból látható, hogy a préselt minta ellenállása kb. 1/2-e az egykristály mérésénél kapott értéknek.

Rembaum és Moacanin [112] vizsgálatai szerint az amorf polimerek nyomás alatt való viselkedése különbözik az amorf kristályos anyagokétól, mert nagyon sok polimer a magas foku összenyomhatóságuk után üvegállapotú lesz és így a mért eredmények lényegesen megbízhatóbbak, mint azok, amelyeket a polikristályos anyagoknál kaptak.

Végülis megállapíthatjuk, hogy a préselési módszerrel kapott mérési eredményeket csak az alacsony fajlagos vezetőképességű anyagoknál vehetjük figyelembe, jól vezető anyagok esetében a mérési eredmények megbízhatatlanok.

VÉKONY FILMEK

A mérési minta céljaira alkalmas vékony film előállítására rendelkezésre álló technikának három előfeltételt kell kielégítenie:

- 1/ A filmnek összefüggőnek, anyag szempontjából homogénnek kell lennie. Ez sokszor nehézségekbe ütközik, mert amíg a film mikroszkopikusan egyöntetűnek látszik, szubmikroszkopikusan nézve szigeteket összekötő keskeny hidakból áll.
- 2/ Az érintkezésnek ohmikusnak kell lennie, mert különben a méréseket a kontakt ellenállás meghamisítja.
- 3/ A film nem lehet olyan vékony, hogy akár a töltéshordozók szabad uthosszának középértékével, akár a felületi töltéstér vastagságával összehasonlítható legyen, mert ebben az esetben a mérési eredmények nem jellemzők az anyag tömegsajátságaira nézve.

Ioffe számításai szerint egy organikus molekuláris kristály vagy amorf réteg vastagsága 10^{-5} - 10^{-4} cm lehet [113]. A filmnek üvegszerű megjelenésűnek, egyöntetű visszaverődési képességűnek és a fény által áthalthatónak kell lennie /amelyik film optikai mikroszkópon szerkezetet mutat, az használhatatlan/.

A mintakészítés történhet oldatból vagy szuszpenzióból az oldószer elpárologtatásával, de a legjobb módszer a vákuumban való elgőzölögtetés vagy szublimáció.

Szendvics típusu cellákat épített Northrop és Simpson [114]. A filmet az egyik vezető elektródnak használják, a másik elektródot a film csucsába építik be. Az alap pirex üveg vagy kvarc, alkalmas kontakt anyag lehet a grafit vagy inert fém, ez utóbbi pl. ólom, melyet sikeresen használtak, mert az ólom porózus felülete jó tapadást biztosít a félvezető filmnek.

FOLYADÉKOK ÉS OLVADÉKOK

Félvezető folyadékok és olvadékok elektromos sajátosságainak tanulmányozására az organikus vegyületek magas ellenállása miatt egyenáramú rendszereket használnak. A cellák felépítése speciális az elektróda polarizációs effektusainak csökkentése céljából.

A benzolon kívül relative kevés organikus félvezetőt tanulmányoztak folyadék-állapotban.

IRODALOM

- [1] GUTMANN, F., LYONS, L.E.: Organic Semiconductors, John Wiley and Sons Inc. 1967.
- [2] Органические полупроводники. Редактор А.В. Топчиев, Изд. АН СССР Москва, 1963.
- [3] Органические полупроводники. Перевод с англ. Изд. "Мир", Москва 1965.
- [4] Органические полупроводники. Редактор В.А. Каргин, Изд. "Наука" Москва 1968.
- [5] Л.И. Богуславский, А.В. Ванников: Органические полупроводники, Изд. "Наука", Москва 1968.
- [6] OKAMOTO, Y. and BRENNER, W.: Organic Semiconductors, Reinhold Publ. Corp. New York 1964
- [7] KATON, J.E.: Organic Semiconducting Polymers, Edward Arnold, London, 1968.
- [8] INOKUCHI, H., and AKAMATU, H.: Electrical Conductivity of Organic Semiconductors Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Solid State Physics vol. 12. Academic Press Inc. N.Y. London, 1961.
- [9] BLOCS, F.: Z. Physik 52 555 /1928/
- [10] LE BLANC, O.H.: J. Chem. Phys., 35 1275 /1961/
- [11] FRENKEL, J.: Physik Z. Sowjet., 9 158 /1936/
- [12] SLATER, J.C., SHOCKLEY, W.: Phys. Rev., 50 705 /1936/
- [13] WANNIER, G.H.: Phys. Rev., 52 191 /1937/
- [14] MERRYFIELD, R.E.: J. Chem. Phys., 34 1835 /1961/
- [15] KALLMANN, H., SILVER, M.: Symp. on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience New York 1961.
- [16] POPE, M., BURGOS, J. and GIACHINO, J.: J. Chem. Phys., 43 3367 /1965/
- [17] POTT, G.T. and WILLIAMS, D.F.: J. Chem. Phys., 51 203 /1969/
- [18] BATT, R.H., BRAUN, C.L. and HORNIG, J.F.: J. Chem. Phys., 49 1967 /1968/
- [19] BAGUS, C.: Z. Physik., 207 281 /1967/
- [20] KEPLER, E.G.: Phonons and Phonon Interactions. Ed. T.A. Bole Benjamin N.Y. p. 578.
- [21] HOESTEREY, D.C. and LETSON, G.M.: J. Chem. Phys., 41 675 /1963/
- [22] KEMÉNY, G. and ROSENBERG, B.: J. Chem. Phys., 52 4151 /1970/
- [23] GREEN, M.E.: J. Chem. Phys., 51 3279 /1969/
- [24] POPE, M., FOX, S.J. and GEACINTOV, N.E.: Proc. Cong. Org. Scintillators, San Francisco, 1970.

- [25] MUNN, R.W. and SILBRAND, W.: J. Chem. Phys., 53 3343 /1970/
- [26] DRESNER, J.: J. Chem. Phys., 52 6343 /1970/
- [27] MULLIKEN, R.S., J. Am.Chem. Soc., 74 811 /1952/
- [28] SZENT-GYÖRGYI, A.: "Introduction to a Submolecular Biology". Academic Press, New York.
Magyarul részletek jelentek meg ebből a kötetből a Gondolat kiadónál 1970-ben az "Egy biológus gondolatai" című Szent-Györgyi kötetben.
- [29] PULLMAN, B.: "Molecular Associations in Biology". Academic Press, New York.
- [30] KEARNS, D.R.: Adv. Chem. Phys., 7 282 /1964/
- [31] MULLIKEN, R.S.: J. Chim. Phys., 61 20 /1963/
- [32] DEWAR, M.J.S. and LEPLEY, A.R.: J. Am. Chem. Soc., 83 4560 /1961/
- [33] SALEM, L.: J. Am. Chem. Soc., 90 543 /1967/
- [34] KERHOEVEN, J.W., DIRKX, I.P. and de BOER, Th.J.: J.Mol. Spectr., 36 284 /1970/
- [35] Proc. IEEE 53 No.1. 6A /1965/
- [36] Francia szabadalom 1274975 /1962/
- [37] А.В. Ванников: ДАН СССР, 152, 905 /1963/
- [38] И.М. Кустанович, И.И. Паталлах, Л.С. Полак: Кинетика и Катализ 6, 167 /1963/
- [39] И.М. Кустанович, И.И. Паталах, Л.С. Полак: Высокомол. Соединения 6, 197 /1964/
- [40] MEINHARD, J.E.: J. Appl. Phys., 35 3059 /1964/
- [41] KALLMANN, H., POPE, H.: J. Chem. Phys., 38 2648 /1963/
- [42] KALLMAN, H., POPE, H.: Nature 185 753 /1960/
- [43] И.А. Елигулатвили и др.: Электрохимия 2, 107 /1966/
- [44] HAAK, F., NOTLA, J.: J. Chem. Phys., 38 2648 /1963/
- [45] POLE, H.: Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 2. London 1962 p. 72
- [46] Pat. GDR 3337 /1964/
- [47] VAN ROGGEN, A.: Phys. Rev. Letters 9 368 /1962/
- [48] WOLF, M.: Electronics 36 35 /1963/
- [49] PEARSON, A.D.: IBM J. Res. Devel., 13 510 /1969/
- [50] STOCKER, H.J.: Appl. Phys. Letters 15 55 /1969/
- [51] TANAKA, K., IZIMA, S., SUGI, M. and KIKUCKI, M.: Solid State Comm., 8 75 /1970/
- [52] WEIRBAUCH, D.F.: Appl. Phys. Letters 16 72 /1970/

- [53] FELDMAN, C. and MOORJANI, K.: Thin Solid Films, 5 R1 /1970/
- [54] KEVORKIAN, J., LABES, M.M., LAKSON, D.C. and WU, D.C.: Discussion Faraday Soc. 1971. To be published.
- [55] DELACOTE, G., FILLARD, I.P., MARCO, F.J.: Sol. State Comm., 2 373 /1964/
- [56] М.М. Некрасов: Микроминиатюризация и микроэлектроника на нелинейных сопротивлениях, "Советское Радио", Москва 1965
- [57] Л.И. Богуславский, Л.С. Сильбанс, ДАН СССР 147, III4 /1962/.
- [58] А.В. Ванников, В.И. Золотаревский, Д.И. Нарядчиков, Электрохимия 3, I379 /1967/.
- [59] А.К. Кривоносов, А.Ф. Лунин, Я.М. Паушкин и В.И. Руслонов. Сб. "Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями." Москва ЦНИИТ Энефтехим 1966. стр. 108.
- [60] HERNY, A.W., CAPPAS, G.: US Dept. Com. Office Techn. Service AD 403, 361, 40 pp /1963/ Chem. Abstr., 60 6305 /1964/
- [61] Я.М. Паушкин, И.И. Кривоносов, А.Ф. Лунин, В.Р. Мкртчян
- [62] KATON, J.E.: USA Pat. 3267115 /1966/
- [63] И.Б. Сидаравичюс: Вопросы радиоэлектроники. I05 /1965/
- [64] SPONABLE, E.I.: Journ. SMPTE 60 337 /1953/
- [65] GLENN, W.E.: J. Appl. Phys. 1870 /1959/
- [66] С.Г. Гренишин, Электрофотографический процесс. Изд. "Наука", М. 1970
- [67] GREIG, H.G.: RCA. Rev., 23 413 /1962/
- [68] WOLFF, N.E.: RCA. Rev. 25 200 /1964/
- [69] Ю.Н. Герулайтис, А.И. Королев, ЖВХО им. Д.И. Менделеева 9, 78 /1966/
- [70] NAKADA, K., SATO, M.: J. Electrochem. Soc. Japan 34 28 /1966/
- [71] Electronics 36 No. 15, 6, No. 17, 11, No. 46, 38 /1963/
- [72] Electron Designe 11 18 /1963/
- [73] Steel 152 76 /1963/
- [74] BROCK, E.G.: J. Chem. Phys., 35 759 /1961/
- [75] Л. Кац, М.А. Ковнер, Н.К. Сидоров, Оптические квантовые генераторы. Саратов, изд. Саратовского Гос. Университета, 1964 стр. 270.
- [76] Electronics 34 No.4, 7 /1962/
- [77] STOCKMAN, D.L., MALLORY, W.R., TITTEL, K.G.: Proc. IEEE 52 341 /1964/
- [78] BOWEN, J., LEVINGSTON, R.J.: J. Am. Chem. Soc., 76 6300 /1954/

- [79] LITTLE, W.A.: Phys. Rev., 134 A1416 /1964/
- [80] LITTLE, W.A.: Scientific Am., 212 21 /1965/
- [81] Л.В. Келдыш, Усп. Физ. Наук 86, 327 /1965/
- [82] Н.Г. Находкин, Сб. "Физика металлических пленок", "Наукова Думка", Киев, 1965 стр. 4
- [83] FORSTER, E.O.: J. Chem. Phys., 37 1021 /1962/
- [84] ELEY, D.D.: Research /London/ 12 293 /1960/
- [85] GOODEN, E.W.: Nature /London/ 203 515 /1964/
- [86] INOKUCHI, H.: Bull. Chem. Soc. Jap., 27 22 /1964/
- [87] HELFRICH, W., RIEHL, W.: Organic Crystal Symp., Ottawa Canada National Research Council 1962 p. 99.
- [88] HARRISON, S.E., ASSAUR, J.M.: J. Chem. Phys., 40 365 /1964/
- [89] ELEY, D.D., PARFITT, G.D.: Trans Faraday Soc., 51 1529 /1955/
- [90] REMBAUM, A., MOACANIN, J., and POHL, H.A.: Progr. Dielectrics 6 41 /1965/
- [91] LIANG-TSE Yu.: J. Phys. 24 677 /1963/
- [92] POHL, H.A.: II. fej. Modern Aspects of the Vitreous State J.D. Mackenzie ed. Butterworth London 1962.
- [93] MEIER, H.: Z. Wiss. Photo. Photophysik Photochem., 53 1 1958/
- [94] MEIER, H.: Z. Physik Chem., 208 340 /1958/
LE BLANC: J. Chem. Phys., 37 916 /1962/
- [95] FORSTER, E.O.: J. Chem. Phys., 37 1021 /1962/
- [96] ZAKY, A.A., TROPPER, H. and HOUSE, H.: Brit. J. Appl. Phys., 14 651 /1963/
- [97] KOPLER, R.G.: Phys. Rev., 119 1226 /1960/
- [98] LACEY, A.R., LE LYON: J. Chem. Soc. 5393 /1964/
- [99] FIELDING, P., GUTMANN, F.: J. Chem. Phys., 26 411 /1957/
- [100] HERINGTON, E.F.G.: Endeavour 19 191 /1960/
- [101] WILCOX, W.R., FRIEDENBERG, R., BACK, N.: Chem. Rev., 64 187 /1964/
- [102] MARTIN, A.J.P., SYNGE, R.M.L.: Biochem. J., 35 1358 /1941/
- [103] ASTON, J.G., MASTRANGELO, S.V.R.: Anal. Chem., 22 636 /1950/
- [104] SCHWAB, F.W., WICHES, E.: J. Res. Natl. Std. U.S., 32 253 /1944/
- [105] McCARTER, R.J.: Rev. Sci. Instr., 33 388 /1962/
- [106] THOMAS, J.F., SANBORN, E.N.: Anal. Chem., 30 1954 /1958/

- [107] WEISBERG, L.R., ROSI, F.D.: Rev. Sci. Instr., 31 206 /1960/
- [108] TAMMANN, G.: Lehrbuch der Metallagraphie, Voss. Leipzig 1923
- [109] BRIDGMANN, P.W.: Proc. Am. Acad. Sci., 60 305 /1905/
- [110] BUCKLEY, H.E.: Crystal Growth, John Wiley and Sons New York /1951/
- [111] MOOSER, E., PEARSON, W.B.: Can. J. Phys. 34 1369 /1956/
- [112] REMBAUM, A.: J. Moacanin Polymeric Semiconductors. Calif. Inst. of Techn, Pasadena, Report /1964/
- [113] IOFFE, A.F: Physics of Semiconductors, /1960/
- [114] NORTHROP, D.C., SIMPSON, O.: Proc. Royal Soc. /London/ A224 124 /1956/

- [107] WATSON, L. S., 1951, *Rev. Sci. Instr.*, 22, 206 (1950)
- [108] TANNEN, G.: *Lehrbuch der Metallphysik*, Vonn. Leipzig 1923
- [109] ELLIOTT, R. W., 1951, *Proc. Am. Acad. Sci.*, 60, 302 (1951)
- [110] BUCKLEY, R. D.: *Crystral Growth*, John Wiley and Sons New York 1951
- [111] MOORE, E., 1951, *Can. J. Phys.*, 29, 135 (1951)
- [112] REMBERG, A.: *Journal of Polymer Science*, 4, 125 (1949)
- [113] BOYLE, A. F.: *Physics of Semiconductors*, (1950)
- [114] MORTIMER, D. C., 1951, *Proc. Royal Soc. London*, A254, 124 (1951)



Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet
Felelős kiadó: Szabó Elek, a KFKI Kémiai
Tudományos Tanácsának elnöke
Szakmai lektor: Bata Lajos
Példányszám: 70 Törzsszám: 71-5992
Készült a KFKI sokszorosító üzemében,
Budapest, 1971. november hó